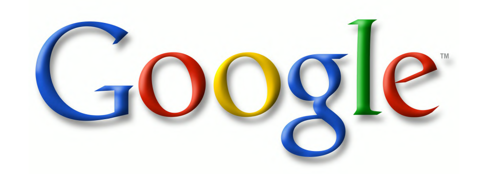


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

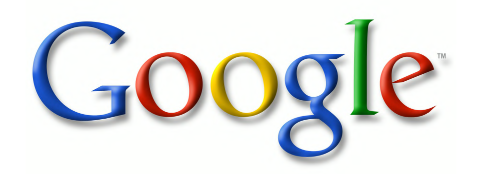
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

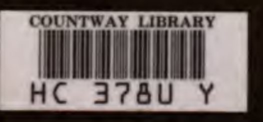
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.


COUNTWAY LIBRARY
HC 378U Y

Digitized by Google

BOSTON
MEDICAL LIBRARY
8 THE FENWAY

Digitized by Google

E. O. Michaelis stud. m
Kiel den 17 May 1850

[illegible]
Kiel 18[illegible]

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Grundrifs

der

CHEMIE

von

Dr. F. Wöhler.

ERSTER THEIL.

Unorganische Chemie.

Neunte, umgearbeitete Auflage.

Berlin,
Verlag von Duncker und Humblot.

1847.

Digitized by Google

Grundrifs

der

UNORGANISCHEN CHEMIE

von

Dr. F. Wöhler.

Neunte, umgearbeitete Auflage.

Berlin,
Verlag von Duncker und Humblot.

1847.

Digitized by Google

5. A. 150.

HERM. SCHWARTZ

BOSTON MEDICAL
FEB 13 1922
LIBRARY

Digitized by Google

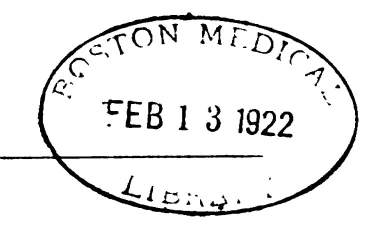
Inhalt.

Digitized by Google

Seite

METALLE.

Digitized by Google


BOSTON MEDICAL
FEB 13 1922
LIBRARY

Einleitung.

1. **M**an kennt die Körper in dreierlei Zuständen: *fest*, *liquid* und *gasförmig* (die Aggregatzustände).

2. Der feste und liquide Zustand eines Körpers ist abhängig von einer Anziehungskraft, die zwischen seinen kleinsten Theilchen thätig ist, die aufhört sich zu äufsern, wenn sich diese Theilchen in mefsbaren Entfernungen von einander befinden. Diese Kraft nennt man die *Cohäsion.*

3. In einem festen Körper ziehen sich die Theilchen desselben stärker an, als in einem flüssigen. Der Grad der Cohäsion ist also durch den Widerstand bei der Trennung mefsbar.

4. Durch Zuführung von Wärme entfernen sich die Theilchen der Körper von einander, durch Entziehung von Wärme nähern sie sich. Durch Erwärmung dehnen sich die Körper aus, durch Abkühlung ziehen sie sich zusammen. Die Kraft der Anziehung, welche die Aggregatzustände bedingt, ändert sich also mit der Temperatur.

5. Die Wärme kann die Cohäsion ganz aufheben. Durch Wärme werden feste Körper flüssig, flüssige gasförmig. Durch Entziehung von Wärme werden gasförmige Körper flüssig, flüssige fest.

6. Alle Körper, welche die Masse unserer Erde und alles dessen, was darauf ist, ausmachen, sind entweder *zusammengesetzt* oder *einfach*. Die zusammengesetzten lassen sich in die einfachen zerlegen. Die einfachen Körper (Grundstoffe, Elemente) sind durch kein Mittel in andere Bestandtheile zerlegbar.

7. Die Anzahl der bis jetzt bekannten einfachen Körper ist 62. Einige derselben machen die Bestandtheile der


Digitized by Google

allgemein vorkommenden Materien aus, andere kommen nur sparsam vor. Nur 4 der Grundstoffe sind in freiem Zustande gasförmig, 2 sind flüssige, die übrigen feste Körper.

8. Die Betrachtung der Eigenschaften der Körper hat zu der Ansicht geführt, dafs die Masse eines Körpers aus unendlich kleinen, untheilbaren Theilchen bestehe. Diese kleinsten Theilchen hat man *Atome* genannt.

9. Die einfachen Körper bestehen aus einfachen Atomen; die zusammengesetzten Körper sind Aggregate von gleichartig zusammengesetzten Atomen, die so lange ungetheilt bleiben, als die Zusammensetzung des Körpers unverändert dauert. Durch die Theilung seiner zusammengesetzten Atome zerfällt ein zusammengesetzter Körper in seine Bestandtheile. Die Bestandtheile eines zusammengesetzten Körpers heifsen seine *ungleichartigen Theile.*

10. Chemische *Verbindung* nennt man, wenn bei der Berührung zweier oder mehrerer Körper ein dritter neuer, ein zusammengesetzter Körper entsteht, in seinen Eigenschaften verschieden von den Bestandtheilen.

11. Bei der Verbindung zweier einfacher Körper vereinigt sich durch Aneinanderlagerung je ein Atom des einen Körpers mit einem oder mehreren Atomen des anderen. Die so zusammengesetzten Atome heifsen zusammengesetzte Atome der ersten Ordnung.

12. Zusammengesetzte Körper, d. h. zusammengesetzte Atome, können sich wieder unter einander vereinigen. Aus der Vereinigung zweier Atome der ersten Ordnung entsteht ein Atom der zweiten, aus zwei Atomen der zweiten entsteht ein Atom der dritten Ordnung.

13. Die Ursache, welche die Vereinigung zweier Körper bedingt, heifst die *Vereinigungskraft*, die *chemische Verwandtschaft*, Affinität. Es ist eine Kraft der Anziehung, die sich nur zwischen den ungleichartigen Atomen äufsert, wenn sie sich berühren.

14. Die Anziehungskraft zwischen den einzelnen Körpern ist sehr verschieden. Manche Körper vereinigen sich bei blofser Berührung, andere erst unter Mitwirkung der Wärme, noch andere nur unter gewissen besonderen Umständen.

Digitized by Google

15. Jeder zusammengesetzte Körper läfst sich wieder in seine Bestandtheile zerlegen. Die Leichtigkeit der Trennung derselben steht im Allgemeinen im umgekehrten Verhältnifs ihrer Anziehungskraft. Daher können zusammengesetzte Körper oft durch einen dritten Körper zerlegt werden, in der Art, dafs einer ihrer Bestandtheile mit dem dritten Körper in Verbindung tritt, der andere aber frei wird. Oder zwei zusammengesetzte Körper können sich wechselseitig zersetzen, so dafs daraus zwei neue Verbindungen entspringen.

16. Jede chemische Vereinigung ist von Wärme, und nicht selten auch von Licht, also dann von Feuer, begleitet.

17. Die meisten gleichartigen Körper, seien es einfache Stoffe oder Verbindungen, bilden, wenn sie aus dem flüssigen oder gasförmigen Zustand in den festen übergehen, bestimmten Gesetzen entsprechende Gestalten, die in einer geradlinigen Anordnung der Atome ihren Grund haben. Ein so gestalteter regelmäfsiger Körper, begrenzt von ebenen, unter bestimmten Winkeln sich schneidenden Flächen, heifst ein *Krystall*. Blofs gemengte Körper können sich niemals zu einem Krystall vereinigen. Ein nicht krystallisirter fester Körper heifst *amorph*.

18. Eine Verbindung enthält die Bestandtheile stets in bestimmten, unveränderlichen relativen Gewichtsmengen.

19. Die Gewichte verschiedener Körper, die sich mit einem und demselben Gewicht eines anderen Körpers vereinigen können, stehen unter einander selbst wieder in denjenigen Verhältnissen, wonach sich je zwei von ihnen mit einander verbinden, wenn überhaupt eine Vereinigung zwischen ihnen möglich ist.

Die folgende Tabelle enthält die durch die genausten Analysen ausgemittelten Bestimmungen der Gewichtsverhältnisse, nach denen sich je zwei der einfachen Körper mit einander verbinden, das Gewicht des *Sauerstoffs* als Einheit, nämlich zu 100, angenommen *).

*) Die 62 einfachen Körper sind hier ungefähr nach der Analogie ihrer chemischen Eigenschaften gruppirt.

Digitized by Google

Sauerstoff	O	100,00
Schwefel	S	200,75
Selen	Se	495,28
Tellur	Te	801,76
Stickstoff	N̶	175,06
Phosphor	P̶	392,04
Arsenik	As	938,80
Antimon	Sb	1612,90
Chlor	C̶l	443,28
Brom	B̶r	999,62
Jod	I̶	1585,99
Fluor	F̶	235,48
Kohlenstoff	C	75,12
Bor	B	136,20
Kiesel	Si	277,78
Kalium	K	488,85
Natrium	Na	289,73
Lithium	L	81,66
Barium	Ba	855,29
Strontium	Sr	545,93
Calcium	Ca	251,65
Magnesium	Mg	158,14
Aluminium	Al	170,90
Beryllium	G	87,12
Yttrium	Y	?
Terbium	T	?
Erbium	E	?
Zirconium	Z	?
Norium	No	?
Thorium	Th	743,86
Cerium	Ce	?
Lanthan	La	?
Didymium	D	?

Eisen	Fe	350,53
Mangan	Mn	344,68
Kobalt	Co	368,65
Nickel	Ni	369,33
Zink	Zn	406,59
Kadmium	Cd	696,77
Zinn	Sn	735,29
Uran	U	742,87
Blei	Pb	1294,64
Wismuth	Bi	1330,37
Kupfer	Cu	395,60
Quecksilber	Hg	1251,29
Silber	Ag	1349,66
Palladium	Pd	665,47
Ruthenium	Ru	646,27
Rhodium	R	651,96
Platin	Pt	1232,08
Iridium	Ir	1232,08
Gold	Au	1229,16
Osmium	Os	1242,62
Titan	Ti	301,55
Tantal	Ta	?
Niobium	Nb	?
Pelopium	Pp	?
Wolfram	W	1188,36
Molybdän	Mo	596,10
Vanadium	V	856,89
Chrom	Cr	328,87
Wasserstoff	H̶	12,48

Digitized by Google

20. Diese Verhältnifszahlen nennt man chemische *Aequivalente,* weil in Verbindungen je zwei dieser Körper sich einander dem Gewichte nach im Verhältnifs dieser Zahlen vertreten oder ausscheiden.

21. Die Aequivalente kann man als die relativen Gewichte der Atome der Körper betrachten, daher sie auch *Atomgewichte* genannt werden. Indessen hat man Gründe zu glauben, dafs manche Aequivalente dem Gewichte *zweier* Atome entsprechen.

22. Die Körper vereinigen sich jedoch nicht blofs nach dem einfachen Verhältnifs ihrer Atomgewichte, sondern auch nach Vielfachen derselben.

23. Das Aequivalent eines zusammengesetzten Körpers wird erhalten durch Addition der Aequivalente seiner Bestandtheile. Die Verbindungen zusammengesetzter Körper finden wie die der einfachen statt, bald im Verhältnisse ihrer Aequivalente selbst, bald nach Vielfachen derselben.

24. Gewisse Grundstoffe können in correspondirenden Verbindungen einander vertreten, ohne Aenderung der Krystallform. Solche Körper nennt man *isomorph.*

25. Es giebt Verbindungen, worin dieselben Elemente in gleichem Gewichtsverhältnisse enthalten sind, welche aber dabei ungleiche Eigenschaften haben, weil die einfachen Atome in den zusammengesetzten Atomen auf ungleiche Weise gestellt sind. Solche Körper nennt man *isomerisch.* Enthalten aber mehrere solcher Verbindungen in ihren zusammengesetzten Atomen dieselbe relative, aber nicht dieselbe absolute Anzahl von einfachen Atomen, so nennt man sie *polymerisch.*

26. Wenn sich *gasförmige* Körper mit einander vereinigen, so geschieht es nach einfachen Raum- oder Volum-Verhältnissen. Das Volumen der Verbindung ist entweder gleich der Summe der Volumina der Bestandtheile, oder es ist kleiner um einen einfachen Bruchtheil davon.

27. Die specifischen Gewichte der sich mit einander verbindenden Gase drücken zugleich die relativen Gewichtsmengen aus, in welchen sich die Gase mit einander verbinden. Nimmt man hierbei das spec. Gewicht des Sauer-

Digitized by Google

stoffgases als Einheit an (oder dividirt die spec. Gewichte der Gase, denen das der atmosphärischen Luft als Einheit zu Grunde liegt, durch das des Sauerstoffgases = 1,1026), so findet man, dafs die specifischen Gewichte entweder zugleich die Atomgewichte solcher Körper sind, oder zu diesen doch in einem einfachen Verhältnifs stehen.

28. Einem jeden der 62 einfachen Stoffe hat man ein Zeichen beigelegt, welches zugleich sein Atomgewicht bezeichnet. Hierzu hat man die in der Tabelle stehenden Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Namen gewählt. Mit Anwendung dieser Zeichen kann die quantitative Zusammensetzung von Verbindungen durch Formeln ausgedrückt werden wie in dem Folgenden überall geschehen ist *).

29. Nach ihren allgemeinen Eigenschaften kann man die 62 einfachen Stoffe in zwei Klassen theilen, in *Metalle* und in *Metalloïde*.

Als Metalloïde werden folgende 16 Körper betrachtet:

1. Sauerstoff.	7. Phosphor.	13. Fluor.
2. Wasserstoff.	8. Arsenik.	14. Kohlenstoff.
3. Stickstoff.	9. Antimon.	15. Bor.
4. Schwefel.	10. Chlor.	16. Kiesel.
5. Selen.	11. Brom.	
6. Tellur.	12. Jod.	

Metalloïde.

1. Sauerstoff.

Vorkommen. Von allen Stoffen in der gröfsten Menge. Wenigstens $\frac{1}{3}$ vom Gewicht unserer Erde ist Sauerstoff; im Wasser sind 89, in der Luft 23 Procent dem Gewicht nach

*) Da der Sauerstoff so sehr viele Verbindungen eingeht, so wird sein Atom häufig nicht durch O (Oxygenium), sondern der Kürze und Uebersichtlichkeit der Formeln wegen durch einen Punkt bezeichnet, welcher über das Atomzeichen des mit ihm verbundenen Körpers gestellt wird. Diejenigen Aequivalente, von denen anzunehmen ist, dafs sie 2 Atomen entsprechen, werden mit einem durchstrichenen Buchstaben bezeichnet.

Digitized by Google

enthalten; aufserdem wesentlicher Bestandtheil aller Pflanzen- und Thierstoffe.

Eigenschaften. Farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack, von 1,1026 specifischem Gewicht. Ausgezeichnet dadurch, dafs brennende Körper darin mit viel stärkerem Glanz, stärkerer Hitze und in viel kürzerer Zeit verbrennen als in gewöhnlicher Luft. Ein glimmender Spahn entflammt sich darin von selbst; Kohle und Eisen, brennend hineingetaucht, verbrennen darin von selbst weiter mit blendender Feuer-Entwickelung, eben so Schwefel und Phosphor.

Darstellung. Vorzüglich aus einigen seiner Verbindungen mit Metallen (aus Metalloxyden) durch Glühen, welche dabei ihren Sauerstoff ganz oder zum Theil abgeben; z. B. aus Quecksilberoxyd, aus Braunstein.

Verbindungen. Der Sauerstoff kann sich mit allen übrigen Elementen verbinden. — Wenn ein Körper im Sauerstoffgas verbrennt, so vereinigt er sich mit dem Sauerstoff, er nimmt dadurch an Gewicht zu, und das Sauerstoffgas verschwindet. Diese Vereinigung ist die Ursache der Erscheinung, die man Verbrennen oder Feuer nennt, das heifst die Ursache einer Entwickelung von Wärme und Licht.

Wenn also ein Körper in gewöhnlicher Luft brennt, so vereinigt er sich mit dem Sauerstoff der Luft, der dabei verschwindet. Das in gewöhnlicher Luft statt findende Verbrennen oder Feuer ist darum weit weniger glänzend und heftig, weil das Sauerstoffgas in der Luft mit einem grofsen Ueberschufs von einem andern Gas, dem Stickgas, vermischt ist.

Um sich mit Sauerstoff vereinigen zu können, müssen die meisten Körper darin bis zu einem gewissen Grade erhitzt werden.

Einen mit Sauerstoff verbundenen Körper nennt man ein *Oxyd* oder *oxydirt.* So z. B. ist der beim Verbrennen des Eisens in Sauerstoffgas entstandene schwarze Körper, so wie der beim Glühen des Eisens in der Luft auf demselben entstehende Glühspahn oder Hammerschlag oxydirtes Eisen. Wenn man 100 Theile Eisen durch Glühen in der Luft in Glühspahn verwandelt, so wiegt dieser nachher 138 Theile,

Digitized by Google

das heifst der Sauerstoff, mit dem sich das Eisen verbunden hat. wiegt 38 Theile.

Viele Körper können sich in mehreren Verhältnissen mit dem Sauerstoff verbinden. Z. B. Quecksilber verbindet sich in zwei Verhältnissen mit ihm; unter gewissen Umständen nehmen 101 Theil Quecksilber 4 Theile Sauerstoff auf, wodurch ein schwarzer, pulverförmiger Körper entsteht; aber 101 Theil Quecksilber können sich auch mit noch einmal so viel Sauerstoff vereinigen, mit 8 Theilen, und dadurch entsteht das rothe Quecksilberoxyd. Aus 109 Theilen rothem Quecksilberoxyd erhält man durch Glühen, wodurch die Anziehung zwischen dem Metall und Sauerstoff wieder aufgehoben wird, 101 Theil metallisches Quecksilber und ein Volumen Sauerstoffgas, welches 8 Theile wiegt.

Diese verschiedenen Verbindungs-Verhältnisse eines Körpers mit Sauerstoff nennt man seine *Oxydationsstufen.*

Zufolge ihrer Eigenschaften zerfallen die oxydirten Körper in 3 Klassen, in *basische Oxyde* oder *Basen,* in *saure Oxyde* oder *Säuren,* und in *Superoxyde.*

Bei den Basen nennt man die niedrigste Oxydationsstufe *Oxydul*, die höhere *Oxyd*, eine zuweilen dazwischen liegende *Sesquioxyd.*

Die *Säuren* (Sauerstoffsäuren) sind dadurch ausgezeichnet, dafs sie sich mit den Basen vereinigen zu einer besonderen Art von Körpern, die man *Salze* nennt.

Zum Beispiel wenn sich Schwefel mit Sauerstoff verbindet, so entsteht daraus eine Säure, die Schwefelsäure. Wenn sich Eisen mit der geringsten Menge Sauerstoff verbindet, so entsteht daraus Eisenoxydul. Aber Schwefelsäure und Eisenoxydul können sich wiederum mit einander vereinigen, und daraus entsteht ein Salz, schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol).

Indessen ist zuweilen ein und derselbe oxydirte Körper in Beziehung auf andere zugleich eine Basis und zugleich eine Säure.

Die Metalloïde sind es vorzüglich, welche Säuren bilden, während die Metalle vorzugsweise Basen hervorbringen.

Die *Superoxyde* sind dadurch von den anderen verschie-

Digitized by Google

den, dafs sie weder Basen noch Säuren sind, sondern in Berührung mit Säuren oder in höherer Temperatur Sauerstoff verlieren und sich in basische Oxyde verwandeln. Zum Beispiel der Braunstein oder das Mangansuperoxyd.

Der Braunstein besteht aus 100 Theilen Metall und 58,0 Theilen Sauerstoff. Erhitzt man ihn mit Schwefelsäure, so geht die Hälfte des Sauerstoffs als Gas weg, und er verwandelt sich in Oxydul, welches auf 100 Metall nur 29,0 Sauerstoff enthält und mit der Schwefelsäure verbunden bleibt.

Die Sauerstoff-Mengen in den verschiedenen Oxydationsstufen eines Körpers stehen stets zu einander in einem bestimmten, einfachen Verhältnifs.

Das Metall Mangan z. B. verbindet sich in fünf verschiedenen Proportionen mit dem Sauerstoff, in denen sich, auf dieselbe Menge Metall, das Gewicht des Sauerstoffs wie $1 : 1\frac{1}{2} : 2 : 3 : 3\frac{1}{2}$ verhält. Diese 5 Oxydationsstufen haben nämlich folgende Zusammensetzung:

		Mangan.		Sauerstoff.
Manganoxydul	=	100	+	29,0
Manganoxyd	=	100	+	43,5
Mangansuperoxyd	=	100	+	58,0
Mangansäure	=	100	+	87,0
Uebermangansäure	=	100	+	101,5.

Die Gegenwart des Sauerstoffgases in der atmosphärischen Luft ist eine nothwendige Bedingung für das Dasein der ganzen lebenden Natur. Daher auch sein älterer Name Lebensluft.

Der Sauerstoff ist 1774 ungefähr gleichzeitig von Priestley und von Scheele entdeckt worden.

2. Wasserstoff.

Vorkommen. Nur in Verbindungen, hauptsächlich im Wasser, welches 11 Procent seines Gewichts enthält. Ausserdem wesentlicher Bestandtheil aller Pflanzen- und Thierstoffe.

Eigenschaften. Farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack. Der leichteste aller Körper, $14\frac{1}{2}$ mal leichter als die Luft, sein specifisches Gewicht ist nämlich 0,0688. Es

Digitized by Google

läfst sich leicht entzünden und verbrennt mit wenig leuchtender Flamme, aber sehr starker Wärmeentwickelung.

Darstellung. Am einfachsten durch Zersetzung des Wassers: *a*) Durch den electrischen Strom, wobei die beiden Bestandtheile des Wassers in Gasform abgeschieden werden; *b*) indem man Wasserdämpfe über glühendes Eisen leitet; *c*) indem man Zink oder Eisen mit einem Gemenge von Wasser und Schwefelsäure übergiefst. In beiden letzteren Fällen nimmt das Metall den Sauerstoff des Wassers auf, dessen Wasserstoff frei wird und als Gas weggeht.

Verbindungen. Der Wasserstoff geht nicht so leicht Verbindungen ein, wie der Sauerstoff. Zu den merkwürdigsten Verbindungen, die er hervorbringt, gehört das Wasser.

Das *Wasser* besteht aus Sauerstoff und Wasserstoff. Die Brennbarkeit des Wasserstoffgases beruht darauf, dafs es sich mit dem Sauerstoff der Luft vereinigt und Wasser bildet.

Es verbinden sich genau 2 Maafs Wasserstoffgas mit 1 Maafs Sauerstoffgas zu Wasser.

Da das spec. Gewicht des Wasserstoffgases 0,0688, und das des Sauerstoffgases 1,1026 ist, und sich beide Gase in dem Maafs-Verhältnifs wie 2:1 verbinden, so verbinden sich dem Gewichte nach $2 \times 0{,}0688 = 0{,}1376$ Wasserstoff mit 1,1026 Sauerstoff und bilden 1,2402 Wasser. Die Zahlen 11026 und 1376 verhalten sich zu einander wie das Atomgewicht des Sauerstoffs zu dem doppelten Atomgewicht oder dem Aequivalent des Wasserstoffs, das Wasser besteht also aus:

			In 100 Theilen.
1 Atom Sauerstoff	= 100,00	—	88,91
2 Atomen Wasserstoff	= 12,48	—	11,09
1 Atom Wasser	= 112,48	—	100,00.

Das Atom des Wassers wird durch H^2O oder $\dot{H}$ ausgedrückt.

Die Vereinigung der beiden Gase zu Wasser geht erst bei Glühhitze oder durch den electrischen Funken vor sich; aber im Contact mit schwammigem Platin vereinigen sich beide Gase schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die reinen Gase, in dem Verhältnifs = 2:1 mit einander gemengt und angezündet, brennen dabei, in Folge der grofsen Aus-

Digitized by Google

dehnung des sich bildenden Wasserdampfs, mit starkem Knall (Explosion) ab, daher der Name Knallluft für dieses Gemenge. Diese Verbrennung ist mit einem der höchsten Hitzgrade verbunden, die man hervorbringen kann.

Wasser kann auch dadurch gebildet werden, daſs man gewisse Metalloxyde in Wasserstoffgas erhitzt, und hierdurch läſst sich sowohl die Zusammensetzung des Wassers, als auch die des Metalloxyds genau bestimmen.

Das Wasser kann alle drei Aggregatzustände annehmen. Unter 0° ist es fest oder Eis, dessen spec. Gewicht nur 0,916 ist; seine höchste Dichtigkeit ist bei + 4°; von 0° an bis 100° ist es flüssig, und bei 100° kocht es, d. h. verwandelt es sich in ein farbloses, über 100° beständiges Gas. Ein Volumen Wasser nimmt, indem es zu Wassergas von + 100° wird, einen 1696-mal gröſseren Raum ein. Unter 100° abgekühlt, wird es wieder tropfbarflüssiges Wasser. Geschieht diese Abkühlung in der Luft, so verdichtet es sich, unendlich kleine Bläschen bildend, zu sichtbarem Wasserdampf oder Dunst (Nebel, Wolken).

Wasser nimmt aber auch, ohne zu kochen, bei gewöhnlicher Temperatur Gasgestalt an, es verdunstet; dieſs geschieht um so rascher, je höher die Temperatur, oder je geringer der Druck der Luft auf die Wasserfläche ist, und ist eine Folge des Bestrebens aller flüchtigen Körper, Gasgestalt anzunehmen (Tension). Von dieser Verdunstung hängt der Feuchtigkeitszustand der Luft ab.

Das meiste Quell- und Fluſs-Wasser ist unrein, enthält fremde Substanzen, besonders häufig Kalksalze, aufgelöst. Das Regenwasser ist reiner, oft vollkommen rein. Um sich reines Wasser zu verschaffen, muſs man es destilliren.

Destilliren heiſst, eine Flüssigkeit durch Wärme verflüchtigen, und den verflüchtigten Theil durch Abkühlung verdichten und wieder aufsammeln; es geschieht besonders in der Absicht, um zwei mit einander vermischte Stoffe von verschiedener Flüchtigkeit von einander zu trennen; z. B. um aus salz- und kalkhaltigem Brunnenwasser reines Wasser zu bekommen *).

---

*) *Sublimiren* nennt man diese Operation, wenn der verflüchtigte Körper in fester Form erhalten wird.



Das Wasser hat die Eigenschaft, sich mit sehr vielen Körpern chemisch und in bestimmter Proportion zu verbinden. Mit den basischen Oxyden verbindet es sich als Säure, mit den Säuren als basisches Oxyd. Es verbindet sich ferner mit den meisten Salzen (siehe *Säuren* und *Salze*). In zahllosen Fällen zersetzt es sich wechselseitig mit anderen zusammengesetzten Körpern und veranlafst die Bildung anderer Wasserstoff- und Sauerstoff-Verbindungen.

Es gibt noch eine zweite Verbindung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff, das *Wasserstoffsuperoxyd*, die aus gleichen Maafstheilen beider Gase besteht. Sie ist eine farblose Flüssigkeit von 1,453 spec. Gewicht, die durch die Berührung mit gewissen Stoffen, zum Theil ohne Veränderung dieser Stoffe, ihr zweites Maafs Sauerstoffgas mit grofser Heftigkeit wieder gasförmig entweichen läfst, und sich in gewöhnliches Wasser verwandelt. Sie kann nicht unmittelbar gebildet werden (s. Bariumsuperoxyd).

Lavoisier war der erste, welcher das Wasser in seine beiden Bestandtheile zerlegte.

Wegen seiner Leichtigkeit wird das Wasserstoffgas zum Füllen der Luftballons angewendet, und auf seiner Entzündbarkeit beruht die Einrichtung der Wasserstoffgas-Zündmaschinen.

3. Stickstoff.

Vorkommen. Hauptsächlich in der Luft, welche in 100 Volumtheilen 79 Theile Stickgas enthält. Aufserdem wesentlicher Bestandtheil vieler Thier- und Pflanzenstoffe.

Eigenschaften. Farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack. Leichter als die Luft, spec. Gewicht = 0,976. Nicht brennbar. Im Stickgas sterben Thiere und verlöscht Feuer, daher sein Name.

Darstellung. Man entzieht der atmosphärischen Luft das Sauerstoffgas durch einen leicht oxydirbaren Körper, z. B. Phosphor, Wasserstoff, glühendes Eisen, worauf das Stickgas allein zurückbleibt.

Verbindungen. Der Stickstoff verbindet sich mit vielen Körpern, aber mit keinem einzigen auf unmittelbarem Wege; daher auch Stickgas durch keine einzige chemische Eigen-

Digitized by Google

schaft von andern Gasen ausgezeichnet ist, und man es nur an dem Mangel dieser Eigenschaften erkennt.

Mit *Sauerstoff* verbindet er sich in vier Verhältnissen: zu Stickoxydul, Stickoxyd, salpetriger Säure und Salpetersäure (s. bei den Säuren).

Mit *Wasserstoff* bildet er das Ammoniak (s. bei den Alkalien).

4. Schwefel.

Vorkommen. Gediegen; in Verbindung mit Metallen, und als Schwefelsäure in Salzen.

Eigenschaften. Gelb, durchsichtig oder durchscheinend, spröde, Nichtleiter der Electricität. Krystallisirt in Rhombenoctaëdern. Spec. Gewicht 2,0454. Schmilzt bei + 111° zur dünnen, gelben Flüssigkeit, wird von + 160° an dickflüssig und braun, und bei + 200° ganz steif und zähe. Plötzlich abgekühlt, erstarrt er amorph, bleibt nun Tage lang weich, braun, durchsichtig, und hat 1,957 spec. Gewicht. Bei langsamer Abkühlung krystallisirt der geschmolzene Schwefel, und zwar in einer anderen Form, als der natürlich vorkommende oder der aus gewissen Auflösungsmitteln sich abscheidende (Dimorphie des Schwefels). Bei + 316° siedet der geschmolzene Schwefel und verwandelt sich in ein gelbes Gas, welches einen ungefähr 500mal grösseren Raum als der feste Schwefel einnimmt. Der Schwefel ist also ein flüchtiger Körper und kann überdestillirt werden. Wenn sich das Schwefelgas mit kalter Luft vermischt, so verdichtet sich der Schwefel in Gestalt eines gelben Pulvers (Schwefelblumen).

Darstellung. Der Schwefel wird in großer Menge gewonnen, hauptsächlich aus gediegenem Schwefel auf Sicilien und in Polen, durch Ausschmelzen und Destilliren desselben. — Er wird besonders zur Fabrication des Schiefspulvers und der Schwefelsäure gebraucht.

Verbindungen des Schwefels.

Mit *Sauerstoff*, in vielen Verhältnissen, welche alle Säuren sind. Die höchste und wichtigste Verbindungsstufe ist die Schwefelsäure.

Digitized by Google

In offner Luft bis zum Kochen erhitzt oder mit einem glühenden Körper berührt, entzündet sich der Schwefel und verbrennt mit blauer Flamme. Das Product der Verbrennung ist ein Gas, die schweflige Säure.

Mit *Wasserstoff* bildet der Schwefel eine gasförmige Verbindung (s. Sulfide).

Die Verbindung des Schwefels mit *Stickstoff* ist ein gelber, durch Stofs explodirender Körper.

Der Schwefel verbindet sich mit den meisten Metallen. Die Vereinigung ist wie beim Sauerstoff häufig von einer Feuer-Entwickelung begleitet. Wie der Sauerstoff, vereinigt sich auch der Schwefel, mehrentheils in verschiedenen Verhältnissen, mit einem und demselben Metall.

Einige Schwefelmetalle verhalten sich ähnlich den Superoxyden; sie geben beim Erhitzen eine Portion ihres Schwefels ab, und verwandeln sich in Schwefelungsstufen mit geringerem Schwefelgehalt. Hierauf beruht die Gewinnung von Schwefel aus dem natürlich vorkommenden Schwefeleisen, dem Schwefelkies.

5. Selén.

Vorkommen. Sehr selten; hauptsächlich in Verbindung mit verschiedenen Metallen, besonders mit Blei.

Eigenschaften. Im geschmolzenen Zustande schwarz, halb metallisch glänzend, in dünnen Lagen mit rother Farbe durchscheinend; spröde, von muschligem Bruch, 4,3 spec. Gewicht; Nichtleiter der Electricität. Aus gewissen Verbindungen fein vertheilt abgeschieden, bildet es ein zinnoberrothes Pulver. Bei etwas über 100° schmelzbar, geräth noch unter der Glühhitze in's Sieden und bildet ein gelbes Gas.

An der Luft erhitzt, verbrennt das Selén mit röthlichblauer Flamme und unter Verbreitung eines ganz eigenthümlichen, starken Geruchs zu krystallisirbarer seleniger Säure. In seinen Verbindungen hat es die gröfste Aehnlichkeit mit dem Schwefel.

1817 von **Berzelius** entdeckt.

Digitized by Google

6. Tellur.

Vorkommen. Sehr selten; gediegen und in Verbindung mit Metallen (im Blättererz, Schrifterz, Tellurwismuth, Tellursilber).

Eigenschaften. Vollkommen metallglänzend, fast zinnweifs, von sehr krystallinischem Gefüge, spröde, von 6,258 spec. Gewicht, Halbleiter der Electricität, leicht schmelzbar, erst in starker Glühhitze flüchtig. An der Luft geschmolzen, entzündet es sich und verbrennt, ohne Geruch, mit blauer Flamme zu fester, telluriger Säure. In seinen Verbindungs-Verhältnissen höchst ähnlich dem Schwefel.

1782 von Müller von Reichenstein entdeckt.

7. Phosphor.

Vorkommen. Nur in Verbindung mit Sauerstoff als Phosphorsäure, hauptsächlich in den Knochen, aufserdem in mehreren Mineralien.

Eigenschaften. Farblos, durchsichtig, wachsglänzend, im Licht sich gelb, zuletzt roth färbend. Krystallform: Rhomben-Dodecaëder. Spec. Gewicht 1,75. In der Kälte spröde, bei gewöhnlicher Temperatur von Wachs-Consistenz. Schmilzt bei + 35°, kocht bei + 290°, und verwandelt sich in ein farbloses Gas. Er riecht knoblauchartig, raucht in der Luft, leuchtet im Dunkeln und ist sehr leicht entzündlich.

Darstellung. Man destillirt bei starker Glühhitze Phosphorsäure mit Kohle, welche dabei dem Phosphor den Sauerstoff entzieht und damit Kohlenoxydgas bildet. Die Phosphorsäure hierzu wird aus gebrannten Knochen abgeschieden, wie bei dieser Säure angegeben wird.

Verbindungen. Mit *Sauerstoff* vereinigt sich der Phosphor sehr leicht und bildet damit 3 Säuren. Das Rauchen desselben in der Luft beruht auf seiner Oxydation zu phosphoriger Säure. Die dabei statt findende Lichtentwickelung ist nur im Dunkeln, als ein Leuchten des Phosphors, zu bemerken. Wegen dieser leichten Oxydirbarkeit ist er stets unter Wasser aufzubewahren. — Erhitzt man den Phosphor in der Luft, so entzündet er sich und verbrennt mit stark leuchtender Flamme zu Phosphorsäure, die als

Digitized by Google

weifser Rauch verflüchtigt wird. Diese Entzündung ist schon durch Reiben des Phosphors, oder indem man ihn unvorsichtigerweise zwischen den warmen Fingern hält, oder durch Aufstreuen pulverförmiger Körper, zu bewirken. — Der Phosphor kann also bei zwei verschiedenen Temperaturen verbrennen und dabei ungleiche Mengen von Sauerstoff aufnehmen, die sich, auf dieselbe Menge von Phosphor, wie 3 : 5 verhalten.

Phosphorwasserstoff. Beide Elemente vereinigen sich in mehreren Proportionen, aber die Vereinigung ist nicht unmittelbar zu bewirken. Die merkwürdigste Verbindung ist das Phosphorwasserstoffgas $= PH^3$, am leichtesten entstehend durch Erhitzen von Phosphor mit gelöschtem Kalk, dessen Wassergehalt hierbei zersetzt wird. — Farbloses Gas von unangenehmem, knoblauchartigem Geruch. Ausgezeichnet durch die Eigenschaft, sich von selbst an der Luft zu entzünden und zu Phosphorsäure und Wasser zu verbrennen. Diese Selbstentzündlichkeit, die es nach längerer Aufbewahrung unter Abscheidung von etwas Phosphor verliert, rührt von einer Spur eines darin abgedunsteten anderen Phosphorwasserstoffs $= PH^2$ her, der durch starke Abkühlung als ein klares, sehr flüchtiges, an der Luft von selbst sich entzündendes Liquidum condensirbar ist. — Ein nicht selbstentzündliches Gas erhält man stets durch Erhitzen einer concentrirten Auflösung von phosphoriger oder von unterphosphoriger Säure in Wasser, wobei letzteres zersetzt und die Säure in Phosphorsäure umgewandelt wird. Durch einen brennenden Körper ist dieses Gas aber leicht entzündlich. Unter gewissen Umständen kann es in das selbstentzündliche verwandelt werden. — Mehrere Metalle, in Phosphorwasserstoffgas erhitzt, entziehen ihm den Phosphor und lassen reines Wasserstoffgas zurück.

Eine Verbindung zwischen *Stickstoff* und Phosphor ist noch nicht mit Sicherheit bekannt.

Mit *Schwefel* läfst sich der Phosphor in mehreren Verhältnissen verbinden (s. Sulfide).

Der Phosphor hat nur beschränkte Anwendung. Er wurde 1669 von Brandt in Hamburg entdeckt.

8.

Digitized by Google

8. Arsenik.

Vorkommen. Gediegen; als arsenige und Arseniksäure; als Schwefelarsenik; in Verbindung mit mehreren Metallen.

Darstellung. Im Grofsen durch Destillation des Arsenikkieses, einer häufig vorkommenden metallischen Verbindung von Schwefeleisen mit Arsenikeisen. Das Arsenik sublimirt sich und Schwefeleisen bleibt zurück. Kommt im Handel unter dem älteren unrichtigen Namen *Cobaltum* vor.

Eigenschaften. Hell bleigrau, stark glänzend, von blättrig krystallinischem Gefüge, 5,7 spec. Gewicht; spröde. Verflüchtigt sich schon bei 180°, ohne zu schmelzen. Sein Dampf riecht eigenthümlich knoblauchartig. — In seinen Verbindungsverhältnissen höchst ähnlich dem Phosphor.

Mit dem *Sauerstoff* bildet das Arsenik 2 Säuren, die Arseniksäure und die arsenige Säure (siehe Säuren). In Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es mit weifser Flamme zu weifser, krystallisirbarer arseniger Säure.

Mit dem *Wasserstoff* vereinigt es sich zu einem farblosen, stinkenden, höchst giftigen Gas. Das Arsenikwasserstoffgas entsteht, wenn Zink in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird, welche arsenige Säure aufgelöst enthält. Durch ein schwach glühendes Glasrohr geleitet, wird es vollständig zerlegt, und das Arsenik als glänzender, metallischer Spiegel abgeschieden.

Schwefelarsenik, siehe Sulfide.

Mehrere Verbindungen des Arseniks sind schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

9. Antimon.

Vorkommen. Selten gediegen; am häufigsten in Verbindung mit Schwefel.

Gewinnung. Das natürlich vorkommende Schwefelantimon (Grauspiefsglanzerz), nachdem es durch Erhitzen aus dem Gestein, worin es sich eingewachsen findet, ausgeschmolzen ist, wird im gepulverten Zustande so lange an der Luft erhitzt, bis aller Schwefel verbrannt und das Antimon oxydirt ist. Dieses Oxyd wird in mäfsiger Glüh-

Digitized by Google

hitze mit Kohle und Pottasche zusammengeschmolzen und dadurch reines Antimon erhalten. Im Kleinen erhält man es am besten durch Zusammenschmelzen von 100 Theilen Schwefelantimon mit 42 Th. Eisenfeile, 13 Th. Pottasche und 2 Th. Kohlenpulver.

Eigenschaften. Vollkommen metallglänzend, fast zinnweifs, von sehr krystallinischem, blättrigem Gefüge, 6,7 spec. Gewicht; spröde und leicht zu pulvern, in schwacher Glühhitze schmelzbar, in sehr hoher Temperatur flüchtig. An der Luft glühend geschmolzen, entzündet sich das Antimon und verbrennt zu antimoniger Säure *), die sich als weifser, geruchloser Rauch verflüchtigt. Es bildet aufserdem eine Antimonsäure (s. Säuren).

Antimonwasserstoffgas. Entsteht, wenn man Zink in verdünnter Schwefelsäure auflöst, die antimonige Säure enthält. Brennt mit weifser, rauchender Flamme; durch eine glühende Röhre geleitet, setzt es das Antimon als glänzenden Metallspiegel ab.

Die Verbindungen des Antimons mit *Schwefel* siehe bei den Sulfiden.

Mehrere Verbindungen des Antimons sind wichtige Arzneimittel, andere haben technische Anwendungen. Es ist erst seit dem 16ten Jahrhundert bekannt.

10. Chlor.

Vorkommen. In beträchtlicher Menge; niemals in freiem Zustande, stets in Verbindung, hauptsächlich mit Natrium als Kochsalz (Steinsalz, Seesalz).

Eigenschaften. Blafs grüngelbes Gas, von eigenthümlichem, erstickendem Geruch, die Athmungswerkzeuge stark angreifend. Spec. Gewicht 2,44. Es ist ein coërcibeles Gas; bis zu $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{5}$ seines Volumens zusammengedrückt, oder stark abgekühlt, verwandelt es sich in eine dunkelgelbe Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und bei Aufhebung des Drucks wieder gasförmig wird.

Darstellung. Aus Salzsäure (der Verbindung von Chlor

*) Sonst Antimonoxyd genannt.

Digitized by Google

mit Wasserstoff) und Braunstein, wobei sich der Sauerstoff des Mangansuperoxyds mit dem Wasserstoff des Chlorwasserstoffs zu Wasser, und das Mangan mit der Hälfte des freiwerdenden Chlors verbindet, während die zweite Hälfte des letzteren als Gas weggeht. — Oder aus einem Gemenge von 3 Theilen Kochsalz, 2 Theilen fein geriebenem Braunstein und 5 Theilen Schwefelsäure, die mit 4 Theilen Wasser verdünnt ist. Der Braunstein wird hierbei in schwefelsaures Manganoxydul verwandelt, und das Kochsalz in schwefelsaures Natriumoxyd, indem sein ganzer Chlorgehalt frei gemacht wird. Das Gas wird über warmem Wasser oder in einer trocknen hohen Flasche, bis auf deren Boden man die Gasröhre führt, aufgefangen. Von Quecksilber wird es absorbirt.

Verbindungen des Chlors.

Chlorwasser. Wasser löst bei +10° über $2\frac{1}{2}$ Maafs Chlorgas auf; blafsgelbe Flüssigkeit, sehr stark nach Chlor riechend, herbe schmeckend. Das Chlor in dieser Auflösung zersetzt im Sonnenschein das Wasser, indem es sich mit dessen Wasserstoff verbindet und den Sauerstoff als Gas frei macht. Dieselbe Zersetzung des Wassers findet statt in Glühhitze, wenn man Chlorgas mit Wasserdampf durch ein glühendes Rohr leitet. — Bis zu 0° abgekühlt, setzt das Chlorwasser kleine blafsgelbe Schuppen ab, eine bestimmte, krystallisirbare Verbindung von Chlor mit Wasser, die sich bei gewöhnlicher Temperatur wieder in Chlorgas und Wasser zersetzt, daher zur Darstellung des tropfbarflüssigen Chlors dienen kann.

Sauerstoff verbindet sich mit dem Chlor in vier Verhältnissen, welche alle Säuren sind, und daher bei diesen angeführt werden.

Chlorwasserstoff ist ein farbloses, an der Luft rauchendes Gas, und entsteht durch unmittelbare Vereinigung der beiden Gase. 1 Maafs Chlorgas verbindet sich mit 1 Maafs Wasserstoffgas zu 2 Maafs Chlorwasserstoffgas, im gewöhnlichen Tageslicht allmählig, im directen Sonnenlicht oder durch den electrischen Funken mit Explosion. Im Dun-

Digitized by Google

keln geht keine Vereinigung vor sich (siehe Wasserstoffsäuren).

Chlorstickstoff. Gelbe, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die darin in ölartigen Tropfen zu Boden sinkt, von sehr reizendem Geruch, sehr flüchtig. Ausgezeichnet durch ihre, mit der gefährlichsten Explosion sehr leicht statt findende Zersetzbarkeit in Stickgas und Chlorgas. — Bildet sich nicht durch unmittelbare Berührung der beiden Elemente.

Chlorschwefel. Chlor und Schwefel vereinigen sich in mehreren Verhältnissen. Die Vereinigung geht unmittelbar und unter Wärmeentwickelung vor sich. Diese Verbindungen sind alle Flüssigkeiten. Am leichtesten entsteht die mit dem geringsten Chlorgehalt $= S^2 Cl$, eine rothgelbe Flüssigkeit, von unangenehmem, erstickendem Geruch, an der Luft rauchend, flüchtig, schwerer als Wasser, womit sie sich in Chlorwasserstoff, schweflige Säure und Schwefel zersetzt. Löst in der Wärme viel Schwefel auf, der beim Erkalten daraus in grofsen Krystallen anschiefst. — Aehnliche Verbindungen entstehen mit Selen und Tellur.

Chlorphosphor. Der Phosphor entzündet sich im Chlorgas, und kann sich mit demselben in zwei Verhältnissen verbinden. Die eine Verbindung, die mit dem geringsten Chlorgehalt, ist eine wasserklare, stark rauchende, sehr flüchtige Flüssigkeit, und entsteht, wenn Phosphor im Ueberschufs in Chlorgas erwärmt wird. — Der Chlorphosphor mit dem gröfsten Chlorgehalt ist ein fester, weifser, krystallinischer Körper, ebenfalls sehr flüchtig und in der Luft stark rauchend; entsteht, wenn man in den flüssigen bis zur Sättigung Chlorgas leitet.

Beide Verbindungen zersetzen sich unter starker Erhitzung mit Wasser; die flüssige in Chlorwasserstoffsäure und phosphorige Säure; die feste in Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure. — Der flüssige Chlorphosphor enthält auf 100 Theile Phosphor 339,20 Chlor, der feste dagegen auf 100 Theile Phosphor 565,35 Chlor. Die Chlormengen verhalten sich also in beiden $= 3:5$. Der flüssige besteht aus 1 Aequivalent Phosphor und 3 Aeq. Chlor, der feste aus 1 Aeq. Phosphor und 5 Aeq. Chlor.

Digitized by Google

Chlorarsenik, $As\overline{Cl}^3$, ist eine wasserklare, schwere, rauchende, flüchtige Flüssigkeit, die sich mit Wasser in Chlorwasserstoff und arsenige Säure zersetzt. Das Arsenik entzündet sich von selbst im Chlorgas und verbrennt zu Chloarsenik. $As\overline{Cl}^5$ ist nicht bekannt.

Chlorantimon. Das Antimon in Pulverform entzündet sich von selbst im Chlorgas und verbrennt zu Chlorid, $Sb\overline{Cl}^5$. Dieses ist eine farblose, schwere, flüchtige, stark rauchende Flüssigkeit. Zersetzt sich mit Wasser unter starker Erhitzung in Chlorwasserstoff und Antimonsäure. Das zweite Chlorantimon, $Sb\overline{Cl}^3$, ist eine krystallinische, farblose Substanz, die in gelinder Wärme schmilzt, in stärkerer überdestillirt. Mit Wasser zersetzt es sich (s. antimonige Säure).

Das Chlor vereinigt sich aufserdem mit allen übrigen Elementen, namentlich mit den Metallen, und mit diesen häufig mit gröfserer Verwandtschaft als der Sauerstoff, wie aus der, bei gewöhnlicher Temperatur erfolgenden, Entzündung mehrerer Metalle in Chlorgas hervorgeht. In Chlorgas geglüht, verlieren viele Metalloxyde ihren Sauerstoff und verwandeln sich in Chlormetalle.

Das Chlor hat die Eigenschaft, die meisten Thier- und Pflanzenstoffe in ihrer Zusammensetzung zu verändern, daher auch die Pflanzenfarben, die riechenden Materien, die sich von faulenden organischen Stoffen entwickeln, und die, bei gewissen Krankheiten sich erzeugenden Ansteckungsstoffe zu zerstören. Hierauf beruht die sehr wichtige Anwendung, sowohl des gasförmigen Chlors, als auch des Chlorwassers, und besonders des sogenannten Chlorkalks, zum Bleichen der Zeuge, und zum Zerstören fauler Gerüche und ansteckender Krankheitsstoffe. Die Ursache dieser Wirkung ist zunächst die grofse Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff, den es dabei jenen organischen Stoffen theilweise entzieht.

Das Chlor ist 1774 von Scheele entdeckt worden; weil man es für einen zusammengesetzten Körper hielt, wurde es früher oxydirte Salzsäure genannt.

Digitized by Google

11. Brom.

Vorkommen. Nur in geringer Menge und stets gebunden; immer in Begleitung von Chlorverbindungen, im Meerwasser und im Wasser aller Salzquellen; in der gröfsten Menge bis jetzt im Wasser des todten Meeres.

Eigenschaften. Schwarze Flüssigkeit, in dünnen Schichten hyacinthroth; von höchst durchdringendem Geruch, ähnlich dem vom Chlor; die Haut gelb färbend und zerstörend; spec. Gewicht = 2,966; wird bei — 25° fest, verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht als tief rothgelbes Gas, und siedet schon bei + 47°. In Wasser nur wenig löslich, mit rothgelber Farbe.

Darstellung. Ganz so wie Chlor.

Verbindungen. In seinem Verhalten zu den anderen Körpern hält das Brom mit dem Chlor so gleichen Schritt, dafs alles von diesem Gesagte auch auf jenes anwendbar ist. Die meisten Bromverbindungen sind in ihren Eigenschaften den entsprechenden Chlorverbindungen so ähnlich, dafs sie nur schwer davon zu unterscheiden sind. Es wird übrigens vom Chlor aus seinen Verbindungen ausgetrieben.

Das Brom ist 1826 von Balard im Wasser des Mittelländischen Meeres entdeckt worden.

12. Jod.

Vorkommen. Nur in geringer Menge; niemals in freiem Zustande, meist in Begleitung von Chlor, im Meerwasser, in Seepflanzen (Fucusarten), Seethieren (Badeschwamm), in manchem Steinsalz, in Salzsoolen und Mineralquellen.

Eigenschaften. Fester Körper, grauschwarz, undurchsichtig, halb metallisch glänzend, leicht krystallisirend in Rhombenoctaëdern; leicht zerreiblich; riecht sehr ähnlich dem Chlor, schmeckt scharf und ist giftig; färbt die Haut bräunlichgelb; verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Schmilzt bei + 107°, kommt bei + 180° in's Sieden, und verwandelt sich in ein schön violettes Gas, welches sich bei der Abkühlung zu glänzenden Krystallen verdichtet. Das spec. Gewicht des festen Jods ist 4,948. Es ist in Wasser sehr wenig löslich.

Digitized by Google

Darstellung. Aehnlich der des Chlors.

Verbindungen. Ihre Bildung und ihre Eigenschaften höchst ähnlich denen des Chlors und Broms. Der *Jodstickstoff* ist ein schwarzes Pulver, welches bei der leisesten Berührung mit starkem Knall explodirt.

Das Jod hat die Eigenschaft, die Stärke tief blau zu färben, wodurch die Gegenwart unendlich kleiner Mengen freien Jods entdeckt werden kann.

Das Jod ist 1811 von Courtois entdeckt worden. Es wird hauptsächlich als Medicament angewendet.

13. Fluor.

Vorkommen. Im Flufsspath, einer Verbindung von Fluor mit Calcium, und in einigen anderen seltneren Mineralien.

Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, das Fluor aus seinen Verbindungen abzuscheiden; seine Eigenschaften im isolirten Zustande sind also noch unbekannt.

In seinen Verbindungen verhält sich das Fluor dem Chlor sehr ähnlich. Es hat noch stärkere Verwandtschaften als das Chlor, da es von diesem nicht aus seinen Verbindungen ausgetrieben wird. Es verbindet sich mit den meisten Metallen; allein unter den vorhergehenden Metalloïden kennt man nur seine Verbindung mit Wasserstoff genau (s. Wasserstoffsäuren).

14. Kohlenstoff.

Vorkommen. Im reinen Zustande als Diamant und als Graphit; mit Sauerstoff verbunden als Kohlensäure. Er ist ferner ein wesentlicher Bestandtheil aller organischen Körper.

Eigenschaften. Der Kohlenstoff bietet sich, bei gleicher chemischer Natur, unter sehr verschiedenen äufseren Eigenschaften dar (*Allotropie* des Kohlenstoffs). Unter jeder Form ist er ein fester, geruch- und geschmackloser Körper, ausgezeichnet durch die vollkommenste Feuerbeständigkeit und Unschmelzbarkeit.

1. *Diamant.* Er ist Kohlenstoff in vollkommen reinem und dabei krystallisirtem Zustande. Seine Form ist ein Octaëder, nach dessen Flächen er spaltbar ist; er hat einen eigenthümlichen, ausgezeichneten Glanz; er ist vollkommen

Digitized by Google

farblos und durchsichtig, zuweilen auch gefärbt. Spec. Gewicht 3,5. Der härteste aller Körper. Nichtleiter der Electricität. Läfst sich in Sauerstoffgas entzünden, und verbrennt ohne Rückstand zu Kohlensäure. — Vorkommen: Hindostan (Golcondah), Insel Bornèo, Brasilien und am Ural, theils eingewachsen in Conglomerat, meist lose im Schuttlande und im Sande der Flüsse.

2. *Graphit*, Reifsblei. Ebenfalls reiner, krystallinischer Kohlenstoff, mit anderer Grundform als der Diamant; zuweilen eisenhaltig. Findet sich natürlich im Urgebirge, und bildet sich beim Schmelzen des Eisens in Berührung mit Kohle, aus dem er sich bei dem Erstarren zum Theil ausscheidet. Grauschwarz, metallisch glänzend, völlig undurchsichtig, theils dicht, abfärbend und schreibend, theils glimmerartig blätterig. Specifisches Gewicht 2,5. Leitet die Electricität. In Sauerstoffgas schwerer verbrennbar als Diamant zu Kohlensäure.

3. *Organische Kohle.* Alle organischen Stoffe werden in der Glühhitze zerstört, und der gröfste Theil ihres Kohlenstoffgehalts bleibt, bei Ausschlufs der Luft, als organische Kohle zurück. So die gewöhnliche *Holzkohle*, erhalten durch Verkohlung des Holzes in Meilern oder eigenen Oefen; die *Coaks*, erhalten durch Destillation der Steinkohlen.

Die äufsere Beschaffenheit der organischen Kohle ist sehr verschieden und hängt von der Natur des organischen Stoffs ab, woraus sie entstand. Steinkohle, hartes und weiches Holz, Zucker, liefern alle verschieden aussehende Kohle, bei wesentlich gleicher innerer Natur. Immer ist die organische Kohle schwarz und undurchsichtig, amorph, meist glänzend und porös. Als gewöhnliche Holzkohle schlechter Wärmeleiter, dagegen Leiter für die Electricität.

In Folge ihrer Porosität hat sie die Eigenschaft, unter Wärmeentwickelung gasförmige Körper zu absorbiren, und besonders von gewissen Gasen das Vielfache ihres Volumens in sich zu verdichten.

Sie hat ferner die Eigenthümlichkeit, viele Stoffe der verschiedensten Natur aus ihren Auflösungen auf sich niederzuschlagen, so namentlich gefärbte und riechende Stoffe organischen Ursprungs; daher ihre Anwendung zur Entfär-

Digitized by Google

bung von Flüssigkeiten, zur Wegnahme des Geschmacks von faulem Wasser, zur Conservation von Fleisch etc.

Die Kohle ist von sehr ungleicher Brennbarkeit, je nach dem ungleichen Grade ihrer Dichtigkeit. Gröfsere Massen sehr feinen Kohlenpulvers können sich sogar von selbst entzünden, in Folge jener Eigenschaft, Luft und Wassergas einzusaugen. — Hinterläfst beim Verbrennen fremde Bestandtheile als Asche.

Die sogenannte *thierische Kohle* entsteht durch Verkohlung von Thierstoffen. Meist von geschmolzenem Ansehen und glänzend, schwerer verbrennbar als Holzkohle. Von dieser hauptsächlich verschieden durch einen Gehalt an Stickstoff, der erst in sehr hoher Temperatur weggeht.

Besitzt in noch höherem Grade, als die Pflanzenkohle, die Eigenschaft, aufgelöste Stoffe zu fällen, daher ihre bedeutende Anwendung als *Beinschwarz* (schwarz gebrannte und gepulverte Knochen) zur Reinigung und Entfärbung des Zuckersyrups.

Verbindungen des Kohlenstoffs.

Mit dem *Sauerstoff* vereinigt sich der Kohlenstoff in mehreren Verhältnissen, und in der Glühhitze hat er zu ihm ein gröfseres Vereinigungsstreben, als die meisten übrigen Stoffe; in der Glühhitze entzieht er z. B. den meisten Metalloxyden den Sauerstoff, durch Glühen mit Kohle kann aus der Phosphorsäure der Phosphor abgeschieden werden. Mit der geringsten Menge Sauerstoff bildet der Kohlenstoff das Kohlenoxydgas, und mit der gröfsten Menge oder doppelt so viel Sauerstoff die Kohlensäure, ebenfalls ein Gas, die beim Verbrennen der Kohle in der Luft oder in Sauerstoffgas entsteht. Indem sich 1 Maafs Sauerstoffgas, durch Verbrennen von Kohle darin, in Kohlensäuregas verwandelt, verändert es seinen Umfang nicht. Aus dem specifischen Gewicht des Kohlensäuregases, = 1,5201, läfst sich daher die Zusammensetzung der Kohlensäure dem Gewichte nach leicht bestimmen. Dem Volumen nach besteht das Kohlensäuregas aus 2 Volumen Sauerstoffgas und 1 Volumen Kohlenstoffgas, verdichtet zu 2 Volumen. Oder es besteht aus 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atomen Sauerstoff.

Digitized by Google

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff.

Der Kohlenstoff geht mit dem Wasserstoff sehr viele Verbindungen ein, und bildet damit feste, flüssige und gasförmige Körper. Keine dieser Verbindungen kann durch unmittelbare Vereinigung der Elemente hervorgebracht werden. Nur zwei davon werden hier beschrieben; die anderen gehören, zufolge ihrer Bildungs- und eigenthümlichen Zusammensetzungsweise, zu einer anderen Gruppe von Verbindungen, sie gehören in das Gebiet der organischen Chemie.

1. *Grubengas*, Sumpfgas, Kohlenwasserstoffgas mit der geringsten Menge Kohlenstoff. Farbloses, nur schwach riechendes Gas, leichter als Luft, brennbar mit wenig leuchtender Flamme. 1 Maafs dieses Gases braucht zum Verbrennen 2 Maafs Sauerstoffgas, und bildet mit dem 1 Maafs desselben Wasser, mit dem anderen 1 Maafs Kohlensäuregas. 1 Volumen dieses Gases besteht also aus $\frac{1}{2}$ Volumen Kohlengas und 2 Volumen Wasserstoffgas. Diese Verbrennung geschieht mit Explosion. — Dieses Gas wird nicht von Wasser aufgenommen, und geht überhaupt sonst keine Verbindung ein. Findet sich fertig gebildet in Steinkohlengruben (schlagende Wetter), entwickelt sich durch die Verwesung von Pflanzenstoffen in Sümpfen, und bildet sich bei der trocknen Destillation organischer Stoffe.

2. *Oelbildendes Gas,* Leuchtgas. Dieses Gas, merkwürdig wegen seiner Anwendung zur Gasbeleuchtung, wird zu diesem Endzweck durch Destillation der Steinkohlen erhalten; ferner wird es gebildet durch Erhitzen eines Gemenges von 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure mit 1 Theil Alkohol. Der Alkohol ist so zusammengesetzt, dafs man ihn als eine Verbindung von diesem Kohlenwasserstoff mit Wasser betrachten könnte.

Farbloses Gas, von eigenthümlichem Geruch, fast so schwer wie die Luft (0,98 spec. Gewicht), verbrennt mit hellleuchtender Flamme, daher seine Anwendung. 1 Maafs dieses Gases braucht zum Verbrennen 3 Maafs Sauerstoffgas, und giebt damit 2 Maafs Kohlensäuregas und Wasser. Der Wasserstoff ist also in diesem Gas mit doppelt so viel Kohlenstoff, wie im vorigen, verbunden, oder 1 Volumen die-

Digitized by Google

ses Gases besteht aus 1 Volumen Kohlengas und 2 Volumen Wasserstoffgas, oder dem Gewicht nach aus 85,754 Theilen Kohlenstoff und 14,246 Theilen Wasserstoff. Diese Verbrennung der reinen Gase ist mit einer so heftigen Explosion verbunden, dafs sie von den wenigsten Gefäfsen ausgehalten wird. Durch eine glühende Röhre geleitet, wird dieses Gas in sich absetzende dichte, schwarze Kohle, und in ein doppeltes Volumen Wasserstoffgas zerlegt. Nicht condensirbar.

Der alte Name ölbildendes Gas bezieht sich auf die Eigenschaft dieses Kohlenwasserstoffgases, sich mit einem gleichen Volumen Chlorgas zu einer ölartigen, farblosen, in Wasser untersinkenden Flüssigkeit, dem *Chlorelayl*, zu verbinden. Aehnliche Verbindungen bilden damit Brom und Jod. Die mit letzterem ist ein fester, farbloser, krystallisirender Körper. Alle entstehen durch unmittelbare Vereinigung bei gewöhnlicher Temperatur.

Zum Behuf der Gaserleuchtung wird das Kohlenwasserstoffgas durch Glühen von Steinkohlen in gufseisernen Cylindern entwickelt. Nachdem es in den ersten grofsen Ableitungsgefäfsen viel Theer abgesetzt hat, wird es zur weiteren Reinigung durch mit Heu oder Moos locker aufgeschichteten gelöschten Kalk, und von da in die grofsen Gasbehälter geleitet, von wo aus es in die allgemeinen Gasleitungsröhren gedrückt, und darin bis dahin geleitet wird, wo es zum Leuchten dienen soll. Dieses Steinkohlengas ist niemals reines ölbildendes Gas, sondern enthält stets mehr oder weniger Grubengas. Eine andere vortheilhafte Bereitungsweise zur Gasbeleuchtung besteht darin, dafs man Harz oder Fett, besonders flüssiges Oel, in verschlossene glühende Cylinder von Gufseisen tropfen läfst.

Kohlenstoff und Stickstoff.

Beide Stoffe lassen sich auf keine Weise direct mit einander verbinden, aber auf Umwegen kann eine sehr merkwürdige Verbindung zwischen beiden hervorgebracht werden. Sie ist ein Gas; wegen ihrer Eigenschaft, in Verbindung mit Eisen eine schöne, blaue Farbe, das Berlinerblau, zu bilden, hat man sie *Cyan* genannt.

Digitized by Google

Darstellung. Das Cyangas erhält man durch Erhitzen von Cyanquecksilber, welches sich dabei ähnlich wie das Quecksilberoxyd verhält, und in Quecksilber und Cyangas zerlegt wird.

Zur Bildung des Cyans dient als erstes Material die stickstoffhaltige, thierische Kohle. Sie wird mit Kaliumoxyd (Pottasche) geglüht; dabei wird durch die Kohle dem Kaliumoxyd der Sauerstoff entzogen und das Kalium tritt mit Kohlenstoff und Stickstoff in dem Verhältnifs zusammen, worin sie Cyan bilden. Das entstandene Cyankalium wird hierauf in Wasser aufgelöst. Durch Vermischung der Auflösung mit einem Eisensalz wird das Cyan auf das Eisen des letzteren übertragen, und schlägt sich als Cyaneisen (Berlinerblau) nieder. Aus diesem läfst sich das Cyan nicht in freier Gestalt abscheiden. Man überträgt es daher erst wieder auf Quecksilber, indem man das Berlinerblau mit Quecksilberoxyd und Wasser kocht. Hierdurch entsteht unlösliches Eisenoxyd und auflösliches Cyanquecksilber, welches in farblosen Krystallen anschiefst.

Eigenschaften. Farbloses Gas, von ganz eigenthümlichem, höchst durchdringendem Geruch und 1,8187 spec. Gewicht; zu etwa $\frac{1}{4}$ zusammengedrückt, oder bis zu -18° abgekühlt, bildet es eine farblose Flüssigkeit, die bei -40° erstarrt. Wasser löst $4\frac{1}{2}$ Maafs Cyangas auf, und nimmt dadurch seinen Geruch und stechenden Geschmack an. Ueber glühendes Eisen geleitet, wird es zersetzt, in Stickgas und Kohle. Ueber glühendes Kupferoxyd geleitet, liefert es, unter Abscheidung des Kupfers, ein Gasgemenge, welches aus 2 Volumen Kohlensäuregas und 1 Volumen Stickgas besteht. Das Cyangas ist entzündlich und verbrennt mit purpurrother Flamme. 1 Maafs Cyangas braucht zur Verbrennung 2 Maafs Sauerstoffgas, und gibt dabei 3 Maafs Gas, welches aus 2 Maafs Kohlensäuregas und 1 Maafs Stickgas besteht. 1 Volumen Cyangas besteht also aus 1 Volumen Kohlengas und 1 Volumen Stickgas. Dem Gewichte nach besteht das Cyan aus 1 Aeq. Stickstoff und 2 Aeq. Kohlenstoff, $=$ Cy, oder in 100 Theilen aus 45,906 Kohlenstoff und 54,094 Stickstoff.

Verbindungen des Cyans. In seinen Verbindungs-Ver-

Digitized by Google

hältnissen ist das Cyan dadurch ausgezeichnet, dafs es, obgleich ein zusammengesetzter Körper, sich zu den übrigen Stoffen wie ein einfacher, und dem Chlor ganz analoger Körper verhält.

Mit dem Sauerstoff bildet das Cyan eine Säure, die Cyansäure.

Mit dem Wasserstoff bildet es die Cyanwasserstoffsäure, bekannt als eines der stärksten Gifte, unter dem Namen Blausäure. Auch mit dem Schwefel geht es Verbindungen ein.

Chlorcyan. Läfst man Cyanquecksilber in einem Gefäfse voll Chlorgas liegen, so entsteht Chlorquecksilber und Chlorcyan, welches ein farbloses Gas ist, von unerträglich heftigem, die Augen stark angreifendem Geruch. Bei —18° verdichtet es sich zu farblosen Krystallen; bei —15° schmelzen diese zu einer Flüssigkeit, die schon bei —12° siedet. Von Wasser wird dieses Gas in Menge aufgelöst, ohne zersetzt zu werden.

Schüttet man Cyanwasserstoffsäure in ein Gefäfs voll Chlorgas, und setzt dasselbe dem Sonnenschein aus, so entsteht Chlorwasserstoffgas und ein Chlorcyan, welches ein fester, in Prismen krystallisirender Körper ist, der einen scharfen, mäuseartigen Geruch besitzt. Schmilzt bei +140° und sublimirt sich bei +190°. Wird von kochendem Wasser zersetzt (s. Cyanursäure). — Beide Arten des Chlorcyans haben gleiche procentische Zusammensetzung, sie bestehen aus gleichen Volumen Chlorgas und Cyangas, sie sind aber polymerisch; das gasförmige ist $= \text{Cy}\,\text{Cl}$, das feste $= \text{Cy}^3\,\text{Cl}^3$.

Bromcyan. Farblose, flüchtige, heftig riechende Krystalle.

Jodcyan. Feine, weifse, seidenglänzende Nadeln, von sehr heftigem Geruch; sehr flüchtig.

Das Cyan verbindet sich ferner mit den meisten Metallen. Fast alle seine Verbindungen sind durch das wissenschaftliche Interesse, welches sie darbieten, und mehrere auch durch die nützlichen Anwendungen, welche man davon macht, merkwürdig geworden. Das Cyan wurde 1815 von Gay-Lussac entdeckt.

Digitized by Google

Schwefelkohlenstoff. Siehe Sulfide.

Chlorkohlenstoff. Chlor kann sich in mehreren Proportionen mit Kohlenstoff vereinigen, aber keine dieser Verbindungen ist direct darzustellen. Chlor ist z. B. durchaus ohne Wirkung auf weifsglühende Kohle. Leitet man aber Chlorgas durch erhitztes Chlorelayl (die Verbindung von Chlor mit ölbildendem Gas, Seite 27.), oder stellt man eine Flasche voll Chlorgas, worin sich Chlorelayl befindet, in den Sonnenschein, so bildet sich Chlorwasserstoffgas, und das Chlorelayl verwandelt sich in eine weifse, krystallinische Substanz. Diese ist ein Chlorkohlenstoff, der aus $C^2 Cl^3$ besteht. Er ist in Wasser unlöslich, besitzt einen campherartigen Geruch, ist leicht schmelzbar und sehr flüchtig. Leitet man seinen Dampf durch eine glühende Röhre, so erhält man Chlorgas und eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, die der Chlorkohlenstoff mit dem geringsten Chlorgehalt ist und aus $C Cl$ besteht. Ein dritter entsteht, wenn man ein Gemenge von Schwefelkohlenstoffdampf und Chlorgas durch ein glühendes Rohr leitet. Er ist $= C Cl^2$ und bildet eine farblose, angenehm riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von 1,599 spec. Gewicht und 78° Siedepunct.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit ***Brom***, ***Jod***, ***Fluor***, ***Selen***, ***Tellur***, ***Phosphor***, ***Arsenik*** und ***Antimon*** sind noch nicht bekannt.

15. Bor.

Vorkommen. Nur oxydirt und sparsam, im Mineralreich.

Eigenschaften. Bis jetzt nur in Gestalt eines dunkel grünlichbraunen Pulvers bekannt; geschmack- und geruchlos, nicht flüchtig und nicht schmelzbar.

Verbindungen. Nur wenige bekannt; die merkwürdigste, die mit Sauerstoff: die ***Borsäure*** oder Boraxsäure, welche durch Verbrennung des Bors entsteht, und, fertig gebildet, vorzüglich im Borax (borsauren Natriumoxyd) und frei in einigen heifsen Mineralquellen vorkommt.

Mit dem ***Chlor*** und ***Fluor*** bildet das Bor gasförmige, an der Luft stark rauchende Verbindungen.

Digitized by Google

16. Kiesel.

Vorkommen. Nur oxydirt als Kieselsäure; macht einen Bestandtheil eines grofsen Theils der Gesteine unserer Erde aus, und ist, nächst dem Sauerstoff, der auf der Erde in der gröfsten Menge vorkommende Körper.

Eigenschaften. Bis jetzt nur als braunes, glanzloses Pulver bekannt, unschmelzbar; im geglühten Zustande in keiner Säure löslich, und beim Erhitzen unverbrennlich.

Kieselsäure ist die einzige Oxydationsstufe des Kiesels; sie entsteht durch Oxydation des Kiesels, und findet sich natürlich, rein und krystallisirt als Bergkrystall. Siehe das Nähere bei den Säuren.

Schwefelkiesel. Fester, weifser Körper, in Wasser sogleich in gallertartige Kieselsäure und entweichendes Schwefelwasserstoffgas sich verwandelnd.

Chlorkiesel, $Si\,Cl^3$. Farblose, dünne, rauchende, sehr flüchtige Flüssigkeit. Zersetzt sich mit Wasser in Kieselsäure und Chlorwasserstoffsäure. Entsteht sowohl direct, als durch Glühen eines Gemenges von gepulvertem Quarz oder Sand mit Kohle in Chlorgas.

Fluorkiesel, $Si\,F^3$. Farbloses, an der Luft rauchendes Gas, von erstickendem sauren Geruch und 3,574 spec. Gewicht. Bei einer Kälte von —105° und 9 Atmosphären Druck zu einem Liquidum condensirbar. Wird von Wasser in aufserordentlicher Menge aufgenommen, aber unter Zersetzung (s. Wasserstoffsäuren).

Das Fluorkieselgas entwickelt sich leicht aus einem Gemenge von gleichen Theilen reinem Sand (Kieselsäure) und Flufsspathpulver (Fluorcalcium) mit 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure. Das Fluorcalcium wird dabei in schwefelsaures Calciumoxyd (Gyps) verwandelt.

Kalium, in Fluorkieselgas erhitzt, verbrennt darin unter Bildung von Fluorkalium und Abscheidung von pulverförmigem Kiesel, — die Art, wie man den Kiesel darstellt, da es bis jetzt nicht gelungen ist, ihn unmittelbar aus der Kieselsäure abzuscheiden.

Die Darstellung des Kiesels wurde 1824 von Berzelius entdeckt.

Digitized by Google

Von der atmosphärischen Luft und den Säuren und Oxyden der Metalloïde.

Atmosphärische Luft.

Zusammensetzung. Die unsere Erde umgebende Luft besteht aus einem Gemenge von 21 Volumtheilen Sauerstoffgas und 79 Vth. Stickgas, mit veränderlichen, sehr geringen Mengen von Wassergas und Kohlensäuregas. Bei einer Kälte von — 110° und einem Druck von 50 Atmosphären nicht condensirbar.

Das gegenseitige Verhältnifs von Sauerstoffgas und Stickgas findet man in allen Höhen der Luft, zu allen Jahres- und Tageszeiten, in allen Welttheilen, ganz unveränderlich.

Es ist so gut wie gewifs, dafs dieses constante Verhältnifs dadurch erhalten wird, dafs der bei dem Athmen der Thiere und bei den Verwesungs- und Verbrennungs-Prozessen aus der Luft weggenommene und in Kohlensäure verwandelte Sauerstoff durch die Pflanzen in die Luft zurückgeführt wird; denn alle grünen Theile der Pflanzen haben die Eigenschaft, unter dem Einflufs des Lichts aus der Luft und aus dem Boden Kohlensäure aufzunehmen und dafür Sauerstoffgas auszudunsten.

Die Zusammensetzung der Luft ist leicht zu finden. Die verschiedenen, hierzu anwendbaren analytischen Methoden beruhen alle darauf, dafs man den Sauerstoffgehalt aus einem abgemessenen Volumen atmosphärischer Luft vermittelst eines leicht oxydirbaren Körpers wegnimmt, und das Volumen oder das Gewicht des verschwundenen Sauerstoffgases oder das des zurückbleibenden Stickgases mifst. Die am gewöhnlichsten hierzu angewandten Körper sind fein vertheiltes Eisen oder Kupfer, Phosphor oder Wasserstoffgas.

Die Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff wird durch einen electrischen Funken, oder durch schwammiges Pla-

Digitized by Google

Platin bewirkt, in starken, graduirten Glasröhren (Eudiometern), und die Menge des verschwundenen Gases bemerkt. Da sich 1 Maafs Sauerstoffgas mit 2 Maafs Wasserstoffgas verbindet, so ist $\frac{1}{3}$ des bei der Verbrennung verschwundenen Gasgemenges Sauerstoffgas. Beim Verbrennen eines Gemenges von 100 Maafs Luft mit 50 Maafs Wasserstoffgas verschwinden nahe 63 Maafs, wovon ein Drittheil, $=21$, Sauerstoffgas ist. Da das spec. Gewicht des Sauerstoffgases 1,1026 ist, so sind dem Gewichte nach 23,1 Theile Sauerstoffgas in der Luft enthalten.

Im Mittel enthalten 100 Volumtheile atmosphärischer Luft:

Stickgas	78,492
Sauerstoffgas	20,627
Kohlensäuregas	0,041
Wassergas	0,840
	100,000.

Verbrennen in der Luft. Jede in der Luft statt findende Verbrennung beruht darauf, dafs sich der verbrennende Körper mit dem Sauerstoff der Luft vereinigt. Durch die Erhitzung wird dabei die ihres Sauerstoffs beraubte Luft ausgedehnt, also leichter, sie steigt in die Höhe, wodurch ein Zuströmen von reiner Luft zu dem verbrennenden Körper veranlafst, und so das Verbrennen unterhalten wird.

Die Körper verbrennen mit oder ohne Flamme; ohne Flamme, wenn sich vom brennenden Körper nichts verflüchtigt, z. B. Eisen; mit Flamme, wenn ein Gas verbrennt, z. B. Zink, Phosphor, Wasserstoffgas.

Die Flammen sind leuchtend oder nicht leuchtend, letzteres, wenn das Product der Verbrennung gasförmig ist, wie z. B. bei der Wasserstoffgasflamme; leuchtend dagegen, wenn das Verbrennungsproduct ein fester Körper ist, dessen Theilchen in der Flamme glühen, wie z. B. bei der Flamme von Phosphor, bei der Wasserstoffgasflamme, in die feiner Platindraht gehalten wird. Die Flamme des einen Kohlenwasserstoffgases (das Gaslicht) ist darum leuchtend, weil sich in der Flamme selbst feste Kohle, unendlich fein vertheilt, abscheidet, die glüht und am Saume verbrennt.

Digitized by Google

sie gewöhnlich erhält und anwendet, mit einer bestimmten Proportion Wasser chemisch verbunden, welches sich nicht abscheiden läfst, ohne dafs man die Säure mit einem anderen Oxyd verbindet, und ohne welches die Säure in der Regel Verbindungen nicht eingeht. Manche Säuren sind gar nicht in wasserfreiem Zustand darstellbar. Die mit Wasser verbundenen Säuren nennt man *wasserhaltige*, und dieser fixe Wassergehalt, welcher hier ein mit der Säure verbundenes basisches Oxyd vorstellt, ist nicht zu verwechseln mit dem Wasser, womit man jede Säure in willkührlichem Verhältnifs blofs vermischen, verdünnen, und welches man beliebig wieder davon abscheiden kann.

Wenn sich die Säuren mit Basen zu Salzen verbinden, so nimmt jede Basis auf jedes Atom Sauerstoff, welches sie enthält, in den meisten Fällen ein Atom Säure auf. In der Regel verbindet sich also ein Atom Säure mit einem Atom Basis. Unter *Sättigungsvermögen* einer Säure versteht man die Zahl, welche die Sauerstoffmenge einer Quantität Basis anzeigt, die zur Sättigung von hundert Gewichtstheilen einer Säure erforderlich ist. So ist z. B. das Sättigungsvermögen der Schwefelsäure, da sie 3 Atome Sauerstoff enthält, $= 20$ oder $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt, das der Salpetersäure, da sie 5 Atome Sauerstoff enthält, $= 14{,}75$ oder $\frac{1}{5}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Der Sauerstoffgehalt der verschiedenen Quantitäten verschiedener Basen, welche einerlei Gewicht einer Säure neutralisiren, ist also bei allen gleich grofs. Aus dem Sättigungsvermögen einer Säure läfst sich der Sauerstoffgehalt einer Base berechnen, wenn derselbe auf directem Wege nicht gefunden werden kann.

Ein und derselbe Körper kann oft mit ungleichen Mengen von Sauerstoff mehrere Säuren bilden. Die Benennungsweise für solche verschiedene Säurestufen ist noch nicht allgemein gleich; sie ergiebt sich für die einzelnen Säuren aus dem Folgenden.

Sauerstoffsäuren mit einfachem Radical.

I. Säuren des Schwefels.

Der Schwefel verbindet sich in acht Verhältnissen mit dem Sauerstoff, und bildet mit ihm acht Säuren, die nach

Digitized by Google

der Anzahl der Radical-Atome in zwei *Monothionsäuren*, zwei *Dithionsäuren*, eine *Trithionsäure*, eine *Tetrathionsäure* und zwei *Pentathionsäuren* eingetheilt werden. Es ist noch ungewiſs, wie eigentlich die 6 Säuren mit mehr als 1 Atom Schwefel zusammengesetzt zu betrachten sind.

1. Schwefelsäure (Monothionsäure).

Kommt natürlich vor in groſser Menge, jedoch nur gebunden an Basen, z. B. im Gyps, Schwerspath, den Vitriolen u. a. Wird, wegen ihrer wichtigen Anwendungen in den Gewerben, in auſserordentlicher Menge fabricirt; ist die stärkste aller Säuren, dient daher auch zur Darstellung der meisten übrigen.

Die Schwefelsäure wird auf zweierlei Weise gewonnen, wodurch zweierlei Sorten davon erhalten werden: die rauchende und die nicht rauchende.

a) Rauchende Schwefelsäure, Nordhäuser Vitriolöl.

Gewinnung. Durch Destillation des Eisenvitriols, nachdem er vorher an der Luft erhitzt (calcinirt) worden, um sein Oxydul theilweise in Oxyd zu verwandeln und einen Theil des Krystallwassers auszutreiben.

Eigenschaften. Dunkelbraune Flüssigkeit von 1,9 specifischem Gewicht, raucht stark an der Luft. Sie ist eine Auflösung von wasserfreier Schwefelsäure in wasserhaltiger, welche erstere, als sehr flüchtig, beständig davon abzudunsten strebt und mit der Feuchtigkeit der Luft den Rauch (wasserhaltige Säure) bildet. Bis zu 0° abgekühlt, setzt sie Krystalle ab, die eine Verbindung von 2 Atomen Schwefelsäure mit 1 Atom Wasser sind, und sich beim Erwärmen in gewöhnliche wasserhaltige und in wasserfreie Säure zerlegen.

Wasserfreie Schwefelsäure wird erhalten durch gelindes Erhitzen der rauchenden in einer Retorte mit Vorlage. Die wasserfreie Säure destillirt als farblose Flüssigkeit über, die in der abgekühlten Vorlage zu einem festen, schneeweiſsen, aus höchst feinen, seideartigen Krystallnadeln bestehenden Körper erstarrt. In der Retorte bleibt nichtrauchende, wasserhaltige Säure zurück. — Die wasserfreie Säure verbreitet in der Luft dicke, weiſse Dämpfe und

Digitized by Google

zerfliefst bald zu wasserhaltiger. Bei gelindem Erwärmen schmilzt sie und verflüchtigt sich sehr leicht. In Wasser geworfen, erhitzt sie sich damit bis zu Explosionen. In Gasform durch eine glühende Röhre geleitet, wird sie in Sauerstoffgas und schwefligsaures Gas verwandelt, deren Volumina sich wie 1 : 2 verhalten. Kalkerde, in ihrem Gas erhitzt, saugt es unter Erglühung ein und verwandelt sich in Gyps (schwefelsaure Kalkerde). Sie vereinigt sich mit Schwefel und bildet damit, je nach seiner Menge, eine braune, grüne oder blaue Flüssigkeit.

b) Wasserhaltige Schwefelsäure, englische oder gewöhnliche Schwefelsäure, Vitriolöl; die gewöhnlichste Form, in der die Schwefelsäure angewendet und in allen Ländern fabricirt wird.

Eigenschaften. Farblose, dickflüssige, ölartige, nicht rauchende Flüssigkeit von 1,85 spec. Gewicht, ohne Geruch. Kocht erst bei + 326°, und erstarrt bei — 34°. Zerstört die meisten Pflanzen- und Thierstoffe, schwärzt sie oder löst sie auf, daher die Gefahr, wenn diese Säure auf die Haut oder Kleider verschüttet wird, daher das Schwarzwerden der Säure durch hineingefallenen Kork oder Staub.

Aus der Luft zieht sie schnell Wasser an, was nach längerer Zeit bis zum Vielfachen ihres Gewichtes gehen kann. Erhitzt sich sehr stark beim Vermischen mit Wasser, bis zum Aufkochen und Umherspritzen, was von der chemischen Vereinigung der Säure mit neuen Antheilen Wassers herrührt. Bei Vermischung von 100 Theilen Säure mit 18,3 Theilen Wasser (d. h. eben so viel, als sie schon enthält) entsteht eine Säure von 1,78 spec. Gewicht, die bei + 4° zu farblosen Krystallen erstarrt.

In dem Grade, als man die Säure mit Wasser vermischt, vermindert sich ihr spec. Gewicht und sinkt ihr Kochpunkt. Aber alles zugesetzte Wasser kann wieder durch Erwärmung abgedunstet werden, bis die Säure wieder 1,85 spec. Gewicht erlangt und ihr Kochpunkt sich bis + 326° erhöht hat, wo sie alsdann mit ihrem chemisch gebundenen Wasser überdestillirt, von dem sie nicht auf unmittelbarem Wege zu trennen ist.

Digitized by Google

Die wasserhaltige Schwefelsäure besteht aus:

			In 100 Th.
1 Atom Schwefelsäure	=	500,75	81,7
1 Atom Wasser	=	112,48	18,3
1 Atom wasserhaltiger Schwefelsäure	=	613,23	100,0.

Die wasserfreie Schwefelsäure besteht aus:

			In 100 Th.
1 Atom Schwefel	=	200,75	40,1
3 Atomen Sauerstoff	=	300,00	59,9
Atomgew. der Schwefelsäure, $= \dddot{S}$.	=	500,75	100,0.

In Gasform gedacht, besteht sie aus 2 Maafs schwefligsaurem Gas und 1 Maafs Sauerstoffgas.

In den neutralen schwefelsauren Salzen enthält die Säure 3mal so viel Sauerstoff als die Basis.

Gewinnung der wasserhaltigen Schwefelsäure. Durch Verbrennung von Schwefel in der Luft, und Umwandlung der so gebildeten schwefligen Säure in Schwefelsäure, dadurch, dafs man mit ersterer salpetrige Säure in Berührung bringt, die einen Theil ihres Sauerstoffs an die schweflige Säure abgiebt (s. Stickoxydgas).

2. Schweflige Säure (Monothionige Säure).

Eigenschaften. Farbloses Gas, von dem erstickenden Geruch des verbrennenden Schwefels. Specifisches Gewicht 2,247. Wird durch Druck oder eine Kälte von —20° tropfbarflüssig; bildet alsdann eine dünne, farblose, bei —10° kochende Flüssigkeit, die bei dieser Verdunstung eine Kälte von — 50° bis 60° hervorbringt. Bei — 75° wird sie fest, krystallinisch.

Das schwefligsaure Gas wird selbst in der stärksten Glühhitze nicht zersetzt, und oxydirt sich, mit trocknem Sauerstoffgas gemengt, nicht höher, ausgenommen in Berührung mit erwärmtem schwammigen Platin, welches sogleich die Vereinigung zu wasserfreier Schwefelsäure veranlafst. Von braunem Bleisuperoxyd wird das Gas sogleich aufgenommen, das Superoxyd wird darin von selbst glühend und verwandelt sich in weifses *schwefelsaures* Bleioxyd.

Es wird in bedeutender Menge von Wasser absorbirt, und

Digitized by Google

diese Auflösung hat einen eigenen widrigen Geschmack und in hohem Grade den Geruch von verbrennendem Schwefel.

Die schweflige Säure hat die Eigenschaft, gewisse gefärbte Pflanzen- und Thierstoffe zu bleichen, daher die Anwendung des von verbrennendem Schwefel sich entwickelnden Gases zum Bleichen in der Seiden- und Wollenfärberei (Schwefeln).

Darstellung. 1) Durch Verbrennen des Schwefels in der Luft oder in reinem Sauerstoffgas, wobei dieses seinen Umfang etwas vermindert. 2) Durch Erhitzen eines Gemenges von Kupferoxyd mit Schwefel. 3) Durch Erhitzen von Schwefelsäure mit Kupfer, welches dadurch in schwefelsaures Salz, oder mit Kohle, welche dadurch in Kohlensäure verwandelt wird.

Die schweflige Säure besteht aus 1 Atom Schwefel und 2 Atomen Sauerstoff, $= \ddot{S}$. Ihr Atomgew. ist also $= 400{,}75$. In ihren Salzen enthält die Basis halb so viel Sauerstoff als die Säure. Sie ist eine der schwächsten Säuren.

3. Unterschwefelsäure (Dithionsäure).

Eigenschaften. Nur in wasserhaltigem Zustande bekannt, als geruchlose, saure Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen in schweflige Säure und Schwefelsäure zersetzt. Sie ist so zusammengesetzt, dafs man sie betrachten kann als eine Verbindung von 1 Atom Schwefelsäure mit 1 Atom schwefliger Säure, d. h. sie besteht aus 2 Atomen Schwefel und 5 Atomen Sauerstoff, $= S^2 O^5$, und in ihren neutralen Salzen enthält sie 5mal den Sauerstoff der Basis.

Bildung. Die Unterschwefelsäure entsteht, wenn man schwefligsaures Gas in mit Wasser angerührtes Pulver von Mangansuperoxyd leitet, wobei 1 Atom des letzteren 2 Atome schweflige Säure aufnimmt, und damit unterschwefelsaures Manganoxydul bildet, welches sich im Wasser auflöst.

4. Unterschweflige Säure (Dithionige Säure).

Nur in Verbindung mit Oxyden bekannt; davon abgeschieden, sich sogleich in Schwefel und schweflige Säure zersetzend. Entsteht, wenn sich Zink in wäfsriger schwefli-

Digitized by Google

ger Säure auflöst, was ohne Gasentwickelung geschieht, indem von 3 Atomen schwefliger Säure $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffs an 2 Atome Zink tritt, wodurch 1 Atom unterschwefligsaures und 1 Atom schwefligsaures Zinkoxyd entsteht.

Die unterschweflige Säure besteht aus 2 Atomen Schwefel und 2 Atomen Sauerstoff, $= S^2 O^2$. Denn in ihren Salzen enthält die Basis halb so viel Sauerstoff als die Säure.

5., 6., 7. u. 8. Trithion-, Tetrathion- u. Pentathionsäure.

Die *Trithionsäure*, $= S^3 O^5$, entsteht, wenn man eine gesättigte Auflösung von dithionsaurem Kali mit Schwefelpulver digerirt, welches erstere dadurch in krystallisirbares trithionsaures Kali verwandelt wird. Die *Tetrathionsäure*, $= S^4 O^5$, entsteht, wenn in einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natron Jod bis zur Sättigung aufgelöst wird. Zwei Atomgewichte Salz bilden 1 Atomgewicht Jodnatrium und 1 Atom tetrathionsaures Natron. Die *Pentathionsäure*, $= S^5 O^5$, bildet sich, unter Abscheidung von Schwefel, wenn man in eine gesättigte Lösung von schwefliger Säure in Wasser Schwefelwasserstoffgas leitet. Eine zweite Pentathionsäure, $= C^5 O^6$, entsteht, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorwasserstoff, wenn Schwefelchlorid, $S Cl$, in mit schwefliger Säure gesättigtem Wasser aufgelöst wird.

II. Säuren des Selens und Tellurs.

Von diesen Körpern sind nur zwei Säurestufen bekannt, proportional der Schwefelsäure und der schwefligen Säure.

Die *Selensäure*, $\dddot{Se}$, ist in wasserhaltigem Zustand eine, der concentrirten Schwefelsäure sehr ähnliche, scharf saure, schwere Flüssigkeit. Ihre Salze sind isomorph mit den entsprechenden schwefelsauren. Sie wird nicht durch schweflige Säure zersetzt. Durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure verwandelt sie sich, unter Entwickelung von Chlor, in selenige Säure.

Die *selenige Säure*, $\ddot{Se}$, entsteht beim Verbrennen des Selens in der Luft oder durch Auflösen desselben in Salpetersäure. Sie krystallisirt in farblosen, sublimirbaren Prismen und ist in Wasser löslich. In dieser Lösung wird sie

Digitized by Google

durch schweflige Säure zersetzt unter Abscheidung von zinnoberrothem Selen.

Die *Tellursäure*, $\dddot{Te}$, wird in zweierlei Zuständen erhalten; in dem einen ist sie in Wasser löslich, krystallisirbar, in dem anderen bildet sie eine gelbe, in Wasser unlösliche Masse.

Die *tellurige Säure*, $\ddot{Te}$, entsteht beim Verbrennen des Tellurs an der Luft. Sie ist farblos, in Wasser unlöslich, leicht schmelzbar. Aus ihrer Lösung in Chlorwasserstoffsäure fällt schweflige Säure das Tellur als ein dunkelgraues Pulver.

III. Säuren und Oxyde des Stickstoffs.

Der Stickstoff verbindet sich in vier Verhältnissen mit dem Sauerstoff, und gibt damit 2 Säuren, *Salpetersäure* und *salpetrige Säure*, und 2 gasförmige nicht saure Oxyde, *Stickoxydgas* und *Stickoxydulgas*, in denen sich die Sauerstoffvolumen verhalten wie 5, 3, 2, 1.

1. Salpetersäure.

Eigenschaften. Nicht in freiem Zustande bekannt, nur in wasserhaltigem. Farblose, eigenthümlich riechende, höchst ätzende, rauchende Flüssigkeit, von 1,521 spec. Gewicht. Färbt die Haut gelb, zerstört alle organische Stoffe und kocht bei + 86°. Sie enthält 14,25 Procent Wasser = 1 Atom. Sie zieht Wasser aus der Luft an, und ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar, wodurch sich ihr Kochpunkt erhöht. Bei + 120° Kochpunkt enthält sie 5 Atome Wasser auf 1 Atom Säure.

Die Salpetersäure ist eine der stärksten Säuren, sie ist aber sehr leicht zersetzbar. Versucht man, ihr das Wasser zu entziehen, z. B. durch concentrirte Schwefelsäure, so zerfällt sie in Sauerstoffgas und gelbrothe Dämpfe von salpetriger Säure. Eben so wirkt das Sonnenlicht, jedoch nur allmählig, weshalb die farblose Säure im Sonnenschein gelb wird. In starker Glühhitze wird sie in Sauerstoffgas und Stickgas zerlegt. Auf dieser leichten Zersetzbarkeit beruht ferner ihr Vermögen, die meisten oxydirbaren Körper zu

Digitized by Google

oxydiren, z. B. Phosphor und Schwefel in Phosphorsäure und Schwefelsäure zu verwandeln, und viele Metalle aufzulösen, daher ihre häufige Anwendung zur Oxydation der Körper auf nassem Wege. Durch Abtretung eines Theils ihres Sauerstoffs an Metalle wird sie meistens zu Stickoxydgas reducirt, welches in Gasform weggeht, während sich die gebildeten Metalloxyde in einem anderen Theil unzersetzter Säure zu einem Salz auflösen.

Die Salpetersäure besteht aus:

		In 100 Th.
1 Aequival. Stickstoff	= 175,06	26,15
5 Atomen Sauerstoff	= 500,00	73,85
Atomgew. der Salpetersäure, $= \dddot{N}$,	= 675,06	100,00.

In den neutralen salpetersauren Salzen enthält also die Säure 5mal den Sauerstoff der Basis.

Darstellung. Durch Destillation von 1 Atomgewicht oder 100 Theilen Salpeter (salpetersaurem Kaliumoxyd) mit 2 Atomgew. oder 97 Theilen concentrirter Schwefelsäure; daher ihr Name. Die erhaltene Säure ist farblos oder schwach gelb gefärbt, und hat die übrigen oben angeführten Eigenschaften. Der Rückstand in der Retorte ist saures oder zweifach schwefelsaures Kali, weil 97 Theile Schwefelsäure doppelt so viel betragen, als zur Sättigung des Kaliumoxyds im Salpeter, d. h. zur Bildung von einfach schwefelsaurem Kaliumoxyd erforderlich ist. Dennoch ist dieses Verhältniſs nothwendig zur Gewinnung einer so beschaffenen Säure. Denn nimmt man nur 1 Atomgewicht oder $48\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure, so bleibt anfangs die Hälfte des Salpeters unzersetzt, indem sämmtliche Schwefelsäure mit dem Kaliumoxyd der anderen Hälfte saures Salz bildet, dessen freie Säure erst bei so hoher Temperatur auf den noch unzersetzten Salpeter wirkt, daſs dabei ein groſser Theil der Salpetersäure in Sauerstoffgas und salpetrige Säure zerfällt, welche letztere mit der Salpetersäure verbunden bleibt und sie dunkel rothgelb färbt. Diese gefärbte Säure stöſst rothgelbe Dämpfe aus und wird beim Vermischen mit Wasser grün, blau und

Digitized by Google

farblos. Durch Kochen kann die salpetrige Säure ausgetrieben werden.

Das *Scheidewasser* ist eine unreine und verdünnte Salpetersäure.

Die Salpetersäure hat bedeutende Anwendung in Künsten und Gewerben, und wird daher fabrikmäfsig gewonnen.

2. Salpetrige Säure.

Eigenschaften. Dunkelgrüne, höchst flüchtige Flüssigkeit; bildet ein tief gelbrothes Gas, von eigenem Geruch, welches, mit permanenten Gasen vermischt, nur sehr schwer wieder zu verdichten ist. Zersetzt sich mit Wasser theilweise in Stickoxydgas und Salpetersäure. Ebenso in Berührung mit Salzbasen. Die salpetrigsauren Salze können indessen durch Glühen von gewissen salpetersauren Salzen erhalten werden, z. B. durch gelindes Glühen von Salpeter, der sich dabei, unter Entwickelung von Sauerstoffgas, in salpetrigsaures Kali verwandelt.

Bildung. Die salpetrige Säure entsteht bei Zersetzung der Salpetersäure im Sonnenlicht und in höherer Temperatur, beim Vermischen von Stickoxydgas mit Sauerstoffgas; in allen diesen Fällen aber verbunden mit Salpetersäure oder vermischt mit salpetersaurem Stickoxyd. Am reinsten erhält man sie noch durch Destillation von Stärke mit Salpetersäure und starke Abkühlung des sich entwickelnden, durch Chlorcalcium getrockneten rothen Dampfes.

Das Atomgewicht der salpetrigen Säure ist 475,06. Sie besteht aus 1 Aequival. Stickstoff und 3 Atomen Sauerstoff, $= \dddot{\text{N}}$.

3. Stickoxydgas

Darstellung. Durch Auflösen von Kupfer in Salpetersäure, wobei $\frac{1}{4}$ der Säure, unter Oxydation des Metalls, in Stickoxydgas verwandelt wird.

Eigenschaften. Farbloses, in Wasser wenig lösliches Gas; ausgezeichnet durch die Eigenschaft, in der Luft oder mit reinem Sauerstoffgas einen dunkel gelbrothen Dampf zu bilden, sich also schon durch unmittelbare Berührung und

Digitized by Google

bei gewöhnlicher Temperatur höher zu oxydiren. Nicht condensirbar.

Angezündete Kohle und brennender Phosphor fahren im Stickoxydgas zu brennen fort, fast so lebhaft wie in Sauerstoffgas.

Gewisse Metalle, in diesem Gas erhitzt, oxydiren sich und lassen ein halbes Maafs Stickgas zurück.

Das Stickoxydgas besteht aus:

	Maafs.	Spec. Gewicht.
Stickgas	$\frac{1}{2}$	0,4880
Sauerstoffgas	$\frac{1}{2}$	0,5513
Stickoxydgas	1	1,0393.

Oder aus einem Aequivalent Stickstoff und 2 Atomen Sauerstoff, $=\ddot{N}$.

Auf dieser Eigenschaft des Stickoxydgases, sich mit Luft höher zu oxydiren, und auf der oxydirenden Wirkung, den der so entstehende rothe Dampf auf feuchte schweflige Säure ausübt, beruht seine Anwendung bei der Fabrication der Schwefelsäure. Es wird hierbei ein Gemenge von Schwefel mit $\frac{1}{8}$ Salpeter verbrannt, und das hierdurch entstehende Gasgemenge von schwefligsaurem Gas und Stickoxydgas in die feuchte Luft der Bleihäuser geleitet; hier verwandelt sich das Stickoxydgas in rothe Dämpfe, und diese oxydiren nun das feuchte schwefligsaure Gas zu Schwefelsäure, die sich in dem vorhandenen Wasser auflöst. Nach einem anderen Verfahren werden mit dem schwefligsauren Gas Dämpfe von Salpetersäure in die Bleihäuser geleitet. Von der noch sehr verdünnten Säure wird nachher das überschüssige Wasser abgedampft.

Vermischt man 2 Maafstheile Stickoxydgas mit 1 M. Sauerstoffgas, so vereinigen sie sich zu einem tief rothgelben Dampf, der sich bei starker Abkühlung zu farblosen Krystallen verdichtet. Dieser Körper ist eine Verbindung von 1 At. Stickoxyd mit 2 At. Salpetersäure, er schmilzt bei $-9°$ und bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine röthlichgelbe Flüssigkeit, die bei $+22°$ siedet. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man die rothe rauchende Salpe-

Digitized by Google

tersäure bei sehr gelinder Wärme der Destillation unterwirft, wobei farblose Salpetersäure zurückbleibt.

Diese rothe rauchende Säure entsteht auch, wenn man in concentrirte Salpetersäure Stickoxydgas leitet.

Das Stickoxydgas verbindet sich auch mit anderen Säuren, namentlich mit wasserhaltiger Schwefelsäure. Die Verbindung ist eine farblose, krystallinische, sehr leicht schmelzbare Masse, die sich mit Wasser, unter Entwickelung von Stickoxydgas, zersetzt. Bildet sich durch gleichzeitiges Einleiten von Stickoxydgas und Sauerstoffgas in Schwefelsäure, oder durch Vermischen von Stickoxydgas und schwefligsaurem Gas mit feuchter Luft.

4. Stickoxydulgas.

Eigenschaften. Farbloses, schwach riechendes Gas, von 1,527 spec. Gewicht, in geringer Menge in Wasser löslich; verwandelt sich durch einen Druck von 50 Atmosphären in eine tropfbare Flüssigkeit, die beim Verdunsten sich bis — 105° abkühlt und dabei krystallinisch erstarrt. Bildet mit Sauerstoff keine rothen Dämpfe. Brennbare Körper, wie Kohle, Phosphor, Eisen, ein Spahn, angezündet hineingebracht, brennen darin mit einem ähnlichen Glanz wie in Sauerstoffgas. Wasserstoffgas damit gemengt und angezündet, verbrennt mit Knall. — Wirkt beim Einathmen eigenthümlich berauschend.

Entzieht man dem Stickoxydulgas durch erhitzte oxydirbare Körper den Sauerstoff, so bleibt Stickgas von unverändertem Volumen zurück. Ein Maafs Stickoxydulgas besteht aus:

	Maafs.	Spec. Gewicht.
Stickgas	1,0	0,976
Sauerstoffgas	0,5	0,551
Stickoxydulgas	1,0	1,527.

Oder aus 1 Aequivalent Stickstoff und 1 Atom Sauerstoff, $= \dot{N}$.

Bildung. Man entzieht dem Stickoxydgas Sauerstoff, z. B. durch eine Auflösung von schwefligsaurem Kali. Am besten erhält man es durch Erhitzen von salpetersaurem Am-

Digitized by Google

moniak, einem krystallisirten Salz, welches sich hierbei in Stickoxydulgas und Wasser zersetzt. Dieses Salz besteht nämlich aus 1 Aeq. Salpetersäure, 1 Aeq. Ammoniak (= 1 Aeq. Stickstoff + 3 Aeq. Wasserstoff) und 1 Aeq. Wasser.

IV. Säuren des Phosphors.

Der Phosphor bildet 3 Säuren: *Phosphorsäure*, *phosphorige* und *unterphosphorige Säure*, und ein Oxyd.

1. Phosphorsäure.

Darstellung. 1) Durch Verbrennen von Phosphor in der Luft oder in Sauerstoffgas. 2) Durch Auflösen von Phosphor in verdünnter heifser Salpetersäure und Abdampfen. 3) Durch Auflösen des festen Chlorphosphors in Wasser und Abdampfen. 4) Am vortheilhaftesten aus weifsgebrannten Knochen (phosphorsaurem Kalk); 3 Theile davon werden, als feines Pulver, mit 2 Theilen Schwefelsäure, die mit 10 Theilen Wassers verdünnt ist, angerührt und mehrere Tage lang erwärmt, die saure Flüssigkeit dann vom gebildeten Gyps abgeseiht, abgedampft, die Masse gelinde geglüht, das Glas in heifsem Wasser gelöst, wieder abgedampft, die Masse längere Zeit bis ungefähr 320° erhitzt, und dann wieder in Wasser aufgelöst, durch welche Operationen zuerst die überschüssige Schwefelsäure verflüchtigt, zuletzt noch phosphorsaure Talkerde unlöslich abgeschieden wird.

Eigenschaften. Die beim Verbrennen von Phosphor gebildete wasserfreie Säure ist eine weifse, lockere Substanz, die in der Glühhitze, ohne sich zu verflüchtigen, zu einem farblosen, durchsichtigen Glase schmilzt. In der Luft zerfliefst sie, und in Wasser löst sie sich unter Erhitzung auf.

Die auf nassem Wege erhaltene Säure bildet nach dem Abdampfen bis zu einem gewissen Grade eine syrupdicke, sehr saure Flüssigkeit, welche nach weiterem Abdampfen eine *wasserhaltige* Säure zurückläfst, die beim Erkalten zu einer durchsichtigen Masse erstarrt und nur schwer in Krystallen zu erhalten ist. In Wasser vollständig löslich; die Lösung hat einen stark und rein sauren Geschmack.

Digitized by Google

War die Säure nicht rein, enthält sie, wie es z. B. nach dem Schmelzen in Thon- oder Glasgefäſsen der Fall ist, welche davon angegriffen werden, fremde Substanzen aufgelöst, oder ist sie, wie es besonders bei der aus den Knochen bereiteten der Fall sein kann, kalk- oder talkerdehaltig, so ist sie nach dem Schmelzen zu Glas nicht mehr oder nur theilweise in Wasser auflöslich.

Die Phosphorsäure wird auf nassem Wege von Salpetersäure und Schwefelsäure aus ihren Verbindungen mit Basen ausgeschieden; aber in der Glühhitze treibt sie selbst die Schwefelsäure aus.

Die Phosphorsäure besteht aus 1 Aequiv. Phosphor und 5 Atomen Sauerstoff. Ihr Atom, $=\overset{\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$, wiegt 892,04.

Bei der Phosphorsäure findet der auffallende Umstand statt, daſs sie in dreierlei Modificationen erhalten wird, die durch die ungleichen Quantitäten von Basen, die sie aufnehmen, von einander unterschieden sind. Man kann diese drei Arten durch Hinzufügung von Buchstaben unterscheiden.

[a]*Phosphorsäure*, ist die beim Verbrennen des Phosphors entstehende geglühte Säure. Ihre Salze enthalten auf ein Atom Säure nur 1 Atom Basis. Die Auflösung der Säure wird durch Barytwasser und Eiweiſs gefällt.

[b]*Phosphorsäure*, entsteht durch Glühen von [c]phosphorsaurem Natron ($\dot{Na}^2\overset{\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}+\dot{\overline{H}}$). Ihre Salze enthalten 2 Atome Basis. Sie wird nicht durch Eiweiſs oder Barytwasser gefällt. Gibt mit Silberoxyd ein unlösliches weiſses Salz ($\dot{Ag}^2\overset{\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$).

[c]*Phosphorsäure*, ist die gewöhnliche, auf dem nassen Wege gebildete Säure. Ihre Salze, die durch unmittelbare Sättigung entstehen, enthalten auf 1 Atom Säure 3 Atome Basis, wovon das eine Atom oft durch 1 Atom Wasser ersetzt wird. Fällt nicht Eiweiſs oder Barytwasser. Gibt mit Silber ein unlösliches gelbes Salz ($\dot{Ag}^3\overset{\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$). — Die Auflösung der [a] und [b]Phosphorsäure in Wasser geht bald in [c]Phosphorsäure über. (Siehe ferner phosphorsaures Natron).

Digitized by Google

2. Phosphorige Säure.

Eigenschaften. Im wasserfreien Zustande weifse, pulverförmige, sublimirbare Substanz, die sich an der Luft von selbst entzündet und zu Phosphorsäure verbrennt.

Die wasserhaltige phosphorige Säure ist eine dicke, saure Flüssigkeit, die beim langsamen Verdunsten in Krystallen anschiefst. Beim Erhitzen läfst sie ihr Wasser nicht entweichen, sondern zersetzt sich damit in Phosphorsäure und weggehendes Phosphorwasserstoffgas. An der Luft oxydirt sie sich höher zu Phosphorsäure; eben so auf Kosten von manchen Metalloxyden, die dabei zu Metall reducirt werden.

Bildung. Durch Verbrennung von Phosphor bei unvollständigem Luftzutritt. Wenn Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt wird, so entsteht, unter schwachem Leuchten desselben, wasserhaltige, phosphorige Säure, die als saure Flüssigkeit gesammelt werden kann. Am besten erhält man sie durch Zersetzung des flüssigen Chlorphosphors mit Wasser.

Das Atomgewicht der phosphorigen Säure ist 692,04. Sie besteht aus 1 Aequiv. Phosphor und 3 Atomen Sauerstoff, $= \dddot{P}$.

3. Unterphosphorige Säure.

Sie entsteht, unter gleichzeitiger Bildung von Phosphorwasserstoffgas, wenn man Phosphorbarium mit Wasser kocht. Sie ist nur in wasserhaltigem Zustand als eine syrupdicke, saure Flüssigkeit bekannt. Zerfällt beim Erhitzen in Phosphor, Phosphorwasserstoffgas und Phosphorsäure. — Besteht aus 1 Aequiv. Phosphor und 1 Atom Sauerstoff, $= \dot{P}$.

4. Phosphoroxyd.

Rother, nicht schmelzbarer Körper. Zersetzt sich beim Glühen in Phosphor und Phosphorsäure. Verbrennt beim Erhitzen in der Luft. — Bildet sich in geringer Menge beim Verbrennen von Phosphor in der Luft; in gröfserer Menge, wenn man durch Einleiten von Sauerstoffgas geschmolzenen Phosphor unter Wasser verbrennt. Zusammensetzung $= P^2O$.

Digitized by Google

BOSTON MEDICAL LIBRARY FEB 3 1922

V. Säuren des Arseniks.

Das Arsenik bildet 2 Säuren, proportional den beiden höchsten Säuren des Phosphors.

1. Arseniksäure.

Bildung. Durch Erhitzen von Arsenik oder arseniger Säure mit concentrirter Salpetersäure, oder durch Schmelzen derselben mit Salpeter. In letzterem Falle bleibt die Säure an die Base gebunden.

Eigenschaften. Weifse, schwere, saure Masse, in Wasser leicht löslich, an der Luft zerfliefslich, bei höherer Temperatur schmelzbar, bei anfangender Glühhitze sich zerlegend in Sauerstoffgas und arsenige Säure. Durch schweflige Säure wird sie in ihrer Auflösung zu arseniger Säure reducirt. Ihre Salze enthalten vorzugsweise auf 1 Atom Säure 3 Atome Basis. Sie ist isomorph mit der Phosphorsäure, und beide Säuren können sich, ohne Formänderung der Salze, in verschiedenen Verhältnissen einander vertreten. Höchst giftig. Ihr Atom $= \overset{\therefore}{\text{As}}$, wiegt 1438,80.

2. Arsenige Säure.

Bildung. Beim Verbrennen von Arsenik in der Luft, bei Auflösung von Arsenik oder Arsenikmetallen in mäfsig starker Salpetersäure. Im Grofsen wird sie durch Rösten arsenikhaltiger Erze, besonders des Arsenikeisens und Arsenikkobalts, gewonnen. Die Dämpfe der sich bildenden arsenigen Säure werden in langen Condensationsanstalten, den *Giftfängen*, als sogenanntes *Giftmehl* verdichtet, welches nachher durch Sublimation in eisernen Gefäfsen gereinigt und als *weifses Arsenikglas* erhalten wird. Als eines der ätzendsten Gifte ist sie unter den Namen *Arsenik*, *weifser Arsenik*, *Rattengift* bekannt.

Eigenschaften. Bei der Condensation ihres Dampfes oder bei der Abscheidung aus ihrer Lösung in Wasser krystallisirt sie in durchsichtigen, stark glänzenden Octaëdern. Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich ohne zu schmelzen; ihr Dampf ist ohne Geruch. Durch längeres Erhitzen bis nahe zu ihrem Verflüchtigungspunkt schmilzt sie zu einem voll-

Digitized by Google

kommen klaren, schweren Glas (amorphe arsenige Säure), welches, ehe es sich zu verflüchtigen beginnt, wieder schmelzbar ist und etwas gröfseres specifisches Gewicht und geringere Löslichkeit hat, als die krystallisirte Säure. Löst man die amorphe Säure in heifser Chlorwasserstoffsäure auf, so scheidet sie sich beim Erkalten unter lebhafter Lichtentwickelung in krystallisirter Form ab. Die krystallisirte Säure zeigt beim Umkrystallisiren die Lichtentwickelung nicht. Die amorphe durchsichtige Säure geht allmählig von selbst in die krystallinische Form über und wird dabei weifs, undurchsichtig, porcellanartig. Sie bildet ein schweres, weifses Pulver. Durch Erhitzen mit Kohle oder in Wasserstoffgas ist sie sehr leicht reducirbar.

Die arsenige Säure hat einen schwachen unangenehmen Geschmack. Sie ist nur sehr langsam in Wasser löslich; aus der kochendheifs gesättigten Lösung, welche $\frac{1}{12}$ ihres Gewichts arseniger Säure enthält, krystallisirt beim Erkalten ein Theil heraus, und es bleibt nur $\frac{1}{30}$ gelöst. Die mit Schwefelsäure vermischte Lösung entwickelt mit Zink Arsenikwasserstoffgas. — Kupfer belegt sich darin mit eisenschwarzem Arsenikkupfer.

Die arsenige Säure ist nur eine schwache Säure. Ihre Salze entwickeln beim Erhitzen arsenige Säure oder auch Arsenik, unter Zurücklassung von arseniksaurem Salz, so z. B. ein erhitztes Gemenge von Kalk und arseniger Säure. (Ihr Verhalten zu Schwefelwasserstoff siehe bei den Sulfiden des Arseniks.)

Ihr Atom $= \dddot{As}$, wiegt 1238,80. Ihr wirksamstes Gegengift ist wasserhaltiges Eisenoxyd (Eisenoxydhydrat).

VI. Säuren des Antimons.

Das Antimon bildet 2 Säuren, proportional den beiden Säuren des Arseniks.

1. Antimonsäure.

Bildung. Durch Auflösen von Antimonchlorid in Wasser, mit dem es sich in Chlorwasserstoff und Antimonsäure

zersetzt, die sich als weifses Pulver und verbunden mit Wasser abscheidet. Ferner durch Auflösen von Antimon in einem Gemische von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, so wie durch Verbrennen von Antimon mit schmelzendem Salpeter, in welchem letzteren Fall antimonsaures Salz entsteht.

Eigenschaften. Die wasserhaltige Säure ist ein weifses, geschmackloses Pulver, verliert beim Erhitzen das Wasser. Die wasserfreie Säure ist blafsgelb, entwickelt beim Glühen Sauerstoffgas und verwandelt sich in eine weifse, unschmelzbare Verbindung von Antimonsäure mit antimoniger Säure $= \overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{S}}b + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{S}}b$ *). Die Antimonsäure ist auch in anderen Säuren unlöslich.

Das Atom der Antimonsäure $= \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{S}}b$, wiegt 2112,90. Sie ist eine sehr schwache Säure. Mehrere ihrer Salze werden beim Erhitzen plötzlich vorübergehend glühend, ohne Gewichtsveränderung, und werden nachher nicht mehr durch andere Säuren zersetzt.

2. Antimonige Säure (Antimonoxyd).

Bildung. Beim Verbrennen des Antimons in der Luft, wobei sich der entstehende Rauch zu glänzenden Krystallen von antimoniger Säure condensirt. Ferner durch Oxydation von Schwefelantimon mit Salpetersäure. Sie kommt als Mineral (Weifsspiefsglanzerz) vor.

Eigenschaften. Farblose, sehr glänzende Krystalle oder weifses Pulver, unlöslich in Wasser, geschmacklos. Bei abgehaltener Luft leicht schmelzbar, beim Erkalten krystallinisch erstarrend, in stärkerer Hitze flüchtig. In Salpetersäure unlöslich.

Ihr Atom $= \overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{S}}b$, wiegt 1912,90. Sie ist eine sehr schwache Säure; mit einigen starken Säuren geht sie Verbindungen ein, worin sie sich wie eine schwache Base verhält. Sie wirkt stark brechenerregend.

Die antimonige Säure ist löslich in starker Chlorwas-

---

*) Früher als eine eigenthümliche Oxydationsstufe $= \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{S}}b$ betrachtet und antimonige Säure genannt.

Digitized by Google

serstoffsäure. Durch Zink und Eisen wird daraus das Antimon gefällt unter gleichzeitiger Bildung von Antimonwasserstoffgas. Beim Vermischen mit Wasser gibt diese Auflösung einen dicken, weifsen Niederschlag (Algarothpulver), eine Verbindung von Antimonoxyd mit Chlorantimon. In trocknem Zustand ist es ein weifses, krystallinisches Pulver, welches beim Erhitzen in abdestillirendes wasserfreies Chlorantimon und zurückbleibendes, krystallisirendes Oxyd zerfällt. Die von seiner Bildung übrige Flüssigkeit ist eine Auflösung von Chlorantimon in Chlorwasserstoffsäure. In concentrirtem Zustand, als ein schweres, öliges, ätzendes Liquidum, erhält man sie auch durch Destillation von Antimonoxyd mit Kochsalz und concentrirter Schwefelsäure.

Das Verhalten des Antimonoxyds zu Schwefelwasserstoff siehe bei den Sulfiden des Antimons.

VII. Säuren des Chlors.

Das Chlor kann sich in vier Verhältnissen mit Sauerstoff vereinigen. Keine dieser Verbindungen ist auf unmittelbare Weise hervorzubringen. Die meisten können aus der Chlorsäure hervorgebracht werden, die dadurch gebildet wird, dafs man Chlorgas in Wasser leitet, worin ein stark basisches Oxyd aufgelöst ist, z. B. Kali (Kaliumoxyd). Es bildet sich alsdann Chlorkalium und chlorsaures Kali, welches letztere wegen seiner Schwerlöslichkeit in glänzenden Krystallschuppen herauskrystallisirt. Hierbei werden $\frac{5}{6}$ des Kali's in Chlorkalium, und $\frac{1}{6}$ in chlorsaures Kali verwandelt.

Die Darstellung aller gasförmigen Oxydationsstufen des Chlors ist mit grofser Gefahr verbunden.

1. Ueberchlorsäure.

Bildung. Wenn chlorsaures Kali so lange geschmolzen wird, bis bei der Temperatur, wobei es zuerst mit Leichtigkeit Sauerstoffgas entwickelte, die Gasentwickelung sich sehr zu vermindern anfängt, so ist es in ein Gemenge von Chlorkalium mit ungefähr 45 Procent überchlorsaurem Kali verwandelt, die man durch Auflösen und Krystallisiren von

Digitized by Google

einander trennt. Durch Destillation des überchlorsauren Kali's mit grofsem Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure, oder durch Destillation der Chlorsäure für sich erhält man die Ueberchlorsäure.

Eigenschaften. Die wasserhaltige Säure ist eine farblose, saure Flüssigkeit von 1,65 spec. Gewicht. Siedet erst bei + 200°. Zieht begierig Feuchtigkeit an. Der Dampf der kochenden Säure entzündet hineingehaltenes Papier. Durch Destillation mit dem mehrfachen Gewichte von Schwefelsäure wird sie grofsentheils zersetzt in Chlor- und Sauerstoffgas, und zum Theil geht sie als wasserfreie Säure über, die rauchende, farblose, leicht schmelzbare Krystalle bildet.

Die Ueberchlorsäure ist eine sehr starke Säure. Sie besteht aus 1 Aequiv. Chlor und 7 Atomen Sauerstoff, $= \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{Cl}}$. Atomgewicht 1143,28.

2. Chlorsäure.

Darstellung. Durch Zersetzung von chlorsaurem Kali mit Kieselfluorwasserstoffsäure, wodurch sich unlösliches Kieselfluorkalium und in Wasser gelöste Chlorsäure bildet, die man durch freiwillige Verdunstung sich concentriren läfst.

Eigenschaften. Nur in wasserhaltigem Zustand bekannt. Syrupdicke, sehr saure, fast geruchlose Flüssigkeit. Zersetzt sich bei der Destillation in Chlorgas, Sauerstoffgas und Ueberchlorsäure. Verwandelt sich mit Chlorwasserstoffsäure in Wasser und Chlor. Entzündet Papier und Alkohol.

Kohle, Schwefel, Phosphor, leicht oxydirbare Metalle u. dergl. mit chlorsauren Salzen gemengt und erwärmt oder zusammen gerieben oder geschlagen, verbrennen und verknallen mit grofser Heftigkeit. Beim Erhitzen für sich entwickeln diese Salze viel Sauerstoffgas, indem sowohl der Sauerstoff der Säure, als der der Basis entweicht, und verwandeln sich in Chlormetalle. Hierauf beruht eine vortheilhafte Darstellungsweise des Sauerstoffgases aus chlorsaurem Kali, welches 39 Procent seines Gewichtes entwickelt.

Die Chlorsäure besteht aus 1 Aequiv. Chlor und 5 Atomen Sauerstoff, $= \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{Cl}}$. Atomgewicht 943,28.

Digitized by Google

3. Chlorige Säure.

Darstellung. Durch sehr vorsichtiges gelindes Erwärmen eines innigen Gemenges von chlorsaurem Kali und arseniger Säure mit verdünnter Salpetersäure.

Eigenschaften. Tief grüngelbes Gas, von sehr heftigem, chlorartigem Geruch, durch starke Abkühlung zum röthlichen Liquidum condensirbar. Zersetzt sich schon bei 57° unter Explosion in Chlorgas und Sauerstoffgas. Wasser absorbirt sein sechsfaches Volumen und färbt sich dadurch intensiv gelb.

Die chlorige Säure besteht aus 1 Aeq. Chlor und 3 Atomen Sauerstoff, $= \overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l}}$. Atomgewicht $= 743{,}28$.

Destillirt man Stücke von geschmolzenem chlorsauren Kali und Schwefelsäure, was wegen Gefahr vor Explosion mit großer Vorsicht geschehen muſs, so entsteht schwefelsaures und überchlorsaures Kali, und es entwickelt sich ein dunkelgelbes Gas von eigenthümlichem, chlorartigem Geruch. Durch starken Druck verwandelt es sich in eine gelbe Flüssigkeit. Beim Erwärmen explodirt es unter Feuererscheinung, wobei 2 Volumen des Gases 2 Volumen Sauerstoffgas und 1 Volumen Chlorgas geben. Es besteht also aus $\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l} + 4\mathrm{O}$, und ist entweder eine Verbindung von Chlorsäure mit chloriger Säure $= \overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l}} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l}}$, oder von Chlorsäure mit einem für sich unbekannten Chloroxyd $= \overset{\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l}} + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l}}$.

4. Unterchlorige Säure.

Darstellung. Man bringt Quecksilberoxyd mit Wasser in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche; es entsteht Chlorquecksilber und eine Auflösung von unterchloriger Säure, welche man durch Destillation bei gelinder Wärme rein erhält. Sie bildet sich auſserdem durch Sättigen von gelöschtem Kalk (Kalkhydrat) mit Chlorgas, wobei Chlorcalcium und unterchlorigsaure Kalkerde entstehen; ferner durch Sättigen einer Auflösung von kohlensaurem Kaliumoxyd mit Chlorgas, welche dann unterchlorigsaures Kaliumoxyd, Chlorkalium und Kali-Bicarbonat enthält. Durch weitere Einwirkung wird auch das unterchlorigsaure Salz zersetzt und die Flüssigkeit enthält dann freie unterchlorige Säure.

Digitized by Google

Eigenschaften. Gelbes Gas, von eigenthümlichem, chlorartigem Geruch, explodirt schon durch die Wärme der Hand, oder in Berührung mit Kohle, vergröfsert dabei sein Volumen von 1 zu $1\frac{1}{2}$, und ist nun in ein Gemenge von 1 Volumen Chlorgas und $\frac{1}{2}$ Volumen Sauerstoffgas verwandelt. Wasser absorbirt sein hundertfaches Volumen; die Auflösung ist gelb und riecht wie das Gas; im Licht und in der Wärme zersetzt sie sich in Chlorgas und in Chlorsäure. Sie bleicht Pflanzenfarben.

Die unterchlorige Säure besteht aus 1 Aequiv. Chlor und 1 Atom Sauerstoff, $= \dot{\text{Ȼl}} = 543{,}28$.

VIII. Säuren des Broms und Jods.

Brom bildet, wie es scheint, nur eine Säure, von ähnlichen Eigenschaften wie die Chlorsäure, und proportional mit ihr zusammengesetzt, mit der sie auch gleiche Bildungsweise hat.

Das Jod bildet eine Ueberjodsäure, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{I}}$, und eine Jodsäure, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{I}}$. Die erstere entsteht, an Baryterde gebunden, durch Erhitzen von jodsaurer Baryterde; ferner, unter Bildung von Chlornatrium, wenn man eine mit Natronhydrat vermischte Lösung von jodsaurem Natron mit Chlorgas sättigt, wobei sich $\dot{\text{Na}}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{I}}$ als schwerlösliches Salz abscheidet. Die Ueberjodsäure bildet farblose, bei 130° ohne Zersetzung schmelzbare Krystalle, in Wasser leicht löslich. Die *Jodsäure* entsteht sowohl bei Auflösung von Jod in Kali, als auch durch Auflösen von Jod in concentrirter, farbloser Salpetersäure. Sie ist fest und krystallisirbar, und zerfällt beim Erhitzen in Jod und Sauerstoffgas.

Von *Fluor* ist noch keine Sauerstoffverbindung bekannt.

IX. Säuren und Oxyd des Kohlenstoffs.

Der Kohlenstoff geht mit dem Sauerstoff mehrere Verbindungen ein, wovon die *Kohlensäure*, die *Oxalsäure* und das *Kohlenoxydgas* die am häufigsten vorkommenden und wichtigsten sind.

Digitized by Google

1. Kohlensäure.

Eigenschaften. **Farbloses Gas, von schwach säuerlichem Geruch, Lackmus schwach und vorübergehend röthend; von 1,5201 specifischem Gewicht. Verlöscht Feuer und wirkt, in reiner Gestalt eingeathmet, tödtlich. Wird bei 0° und einem Druck von 40 Atmosphären zu einer dünnen, farblosen Flüssigkeit condensirt; diese ist durch Wärme ausdehnbarer, als das Gas, und erzeugt bei der Verdunstung eine Kälte von — 79°, wobei die Säure selbst zu einer festen Masse erstarrt. Diese schmilzt bei — 57° und übt dann schon einen Druck von 5 Atmosphären aus. Der Druck ihres Dampfes steigt für jeden Thermometergrad fast um eine Atmosphäre.**

Kalium, in Kohlensäuregas erhitzt, verbrennt darin unter Abscheidung von Kohle. Kein anderer Körper vermag auf diese Weise die freie Kohlensäure zu zersetzen. Dagegen läfst sich z. B. aus der Kohlensäure in Salzen, im kohlensauren Kalk (Kreide, Marmor), durch Glühen desselben in Phosphorgas, schwarze, pulverförmige Kohle abscheiden, weil hierbei phosphorsaures Salz entsteht.

Das Kohlensäuregas ist in Wasser löslich; bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur nimmt 1 Maafs Wasser 1 Maafs Gas auf; bei niedrigerer Temperatur und stärkerem Druck 2 bis 3 mal so viel. Das mit Kohlensäure gesättigte Wasser hat einen schwach säuerlichen Geschmack, röthet Lackmuspapier, und verliert wieder beim Stehen in der Luft oder beim Kochen sein sämmtliches Gas. Alle moussirenden Mineralwasser, z. B. das Selterser, sind solche Auflösungen von Kohlensäure in salzhaltigem Wasser. Man macht sie künstlich nach, indem man Wasser mit Kohlensäure sättigt, nachdem man in demselben alle die Salze aufgelöst hat, die in dem natürlichen enthalten sind. Auflösungen von Kohlensäure sind ferner alle gegohrenen moussirenden Weine und Biere, und die Ursache des Schäumens derselben beruht auf dem Entweichen eines Theiles der in ihnen enthaltenen Kohlensäure, die bei der Gährung solcher Flüssigkeiten gebildet wurde.

Die Kohlensäure trübt das Kalkwasser und schlägt dar-

Digitized by Google

aus pulverförmigen kohlensauren Kalk nieder, wodurch sie sich von anderen Gasen unterscheiden läfst.

Die Kohlensäure ist eine der schwächsten Säuren, und wird von den meisten übrigen aus ihren Verbindungen ausgetrieben. Weil sie in freiem Zustande gasförmig ist, so verursacht ihr Entweichen, wenn es in Berührung mit einer Flüssigkeit statt findet, immer ein Aufbrausen.

Das Atomgewicht der Kohlensäure ist 275,12. Sie besteht aus 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atomen Sauerstoff, $= \ddot{C}$. In 1 Volumen Kohlensäuregas ist 1 Volumen Sauerstoff verbunden mit $\frac{1}{2}$ Volumen Kohlenstoffgas.

Die Kohlensäure entsteht durch Verbrennen von Diamant, Graphit, gewöhnlicher Kohle und kohlenstoffhaltigen Körpern in der Luft oder in reinem Sauerstoffgase. Letzteres verändert dabei seinen Umfang nicht. Weil sie ein beständiges Product der Verbrennung von allem gewöhnlichen Brennmaterial (s. S. 33.), der Verwesung der organischen Körper und ein beständiges Product des Athmens der Thiere ist, und aufserdem in vielen Gegenden, besonders vulkanischen, aus Quellen und Oeffnungen in der Erde unaufhörlich in aufserordentlicher Menge ausdunstet, macht sie einen beständigen, wiewohl relativ nur kleinen Bestandtheil der Atmosphäre aus. Die meiste Kohlensäure kommt aber gebunden an Basen vor, besonders an Kalkerde, mit der sie die verschiedenen Arten des Kalksteins bildet.

Die Kohlensäure sammelt sich nicht selten in alten, wenig besuchten Kellern, Brunnen, Höhlen, und namentlich auch in den Kellern bei der Wein-, Branntwein- und Bierbereitung, worin die Bottiche mit der gährenden Flüssigkeit stehen, in Menge an, und kann auf diese Weise die Ursache der augenblicklichen Erstickung derer sein, die in solche Räume gehen, wenn darin nicht zuvor durch hinreichenden Luftwechsel, oder, wenn es die Umstände erfordern, durch hineingeworfenen gelöschten Kalk, die Kohlensäure weggeschafft worden ist. Ihre Anwesenheit in solcher Menge, dafs sie gefährlich sein kann, ist immer leicht an dem schlechten Brennen, oder selbst Verlöschen einer in solche Räume gebrachten Lichtflamme zu beobachten.

Digitized by Google

Darstellung. Durch Zersetzung von kohlensaurem Kalk (Kreide oder Marmor) mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure.

2. Oxalsäure.

Vorkommen. In vielen Pflanzen, besonders in dem sauren Safte des Sauerklee's (*Oxalis acetosella*) an Kali gebunden als Kleesalz, daher auch der Name Kleesäure.

Eigenschaften. Farblose klare Krystalle, von sehr saurem Geschmack, die an der Luft zu Mehl zerfallen, indem sie $\frac{2}{3}$ ihres chemisch gebundenen Wassers verlieren, wobei aber die Säure noch 20 Procent oder 1 Atom basisches Wasser zurückbehält; im wasserfreien Zustande kennt man sie nicht. In 8 Th. kalten Wassers löslich. Die verwitterte Säure sublimirt sich bei 150° unzersetzt in Krystallen; ihr Dampf reizt stark zum Husten. In einer Retorte erhitzt, schmilzt die krystallisirte bei + 98°, und zersetzt sich bei + 155° unter Aufkochen vollständig in eine Auflösung von Ameisensäure in Wasser, und in ein Gemenge von Kohlensäure- und Kohlenoxydgas.

Mit rauchender Schwefelsäure übergossen, wird die zerfallene Oxalsäure, durch Wasser-Entziehung, in ein Gasgemenge aus gleichen Maafstheilen Kohlensäure und Kohlenoxyd zersetzt.

Die wasserfreie Oxalsäure besteht aus 2 Atomen Kohlenstoff und 3 Atomen Sauerstoff, $= \dddot{C}$. Ihr Atomgewicht ist 450,24.

Der Sauerstoff der Basis, durch welche die Oxalsäure neutralisirt wird, reicht grade hin, um mit ihr Kohlensäure zu bilden. Glüht man daher z. B. oxalsaures Eisenoxyd, so erhält man Kohlensäure und metallisches Eisen. — Glüht man aber ein oxalsaures Salz mit einer Basis, die dabei den Sauerstoff nicht abgibt, so wird die Oxalsäure wie durch Schwefelsäure zersetzt, d. h. in ein entweichendes Gasgemenge aus Kohlensäure und Kohlenoxyd, und das Oxyd bleibt rein zurück, z. B. oxalsaure Talkerde. Oxalsaure Kalkerde dagegen gibt beim schwachen Glühen nur Kohlenoxydgas, weil die Kohlensäure mit der Kalkerde verbunden bleibt.

Digitized by Google

Die Oxalsäure ist eine viel stärkere Säure als die Kohlensäure, ungeachtet sie weniger Sauerstoff enthält, als diese. Ohne Zweifel enthält sie den Kohlenstoff in derselben Modification, wie er in den organischen Säuren enthalten ist. Sie bildet mit der Kalkerde ein ganz unauflösliches, weifses, pulverförmiges Salz.

Darstellung. Da die Oxalsäure durch Einwirkung von Salpetersäure auf sehr viele Pflanzenstoffe gebildet wird, so kann man sie, aufser durch Abscheidung aus dem Kleesalz, besonders vortheilhaft auch durch Kochen von 1 Theil Zucker oder Stärke mit 8 Theilen Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. erhalten, wobei Kohlensäure und Stickoxydgas weggehen, und Oxalsäure aus der erkaltenden oder nachher durch Abdampfen concentrirten Flüssigkeit herauskrystallisirt.

3. Kohlenoxydgas.

Eigenschaften. Farbloses, geruchloses, in Wasser fast unlösliches Gas, von 0,97269 spec. Gewicht; entzündlich und mit hellblauer Flamme zu Kohlensäure verbrennend. 1 Maafs Kohlenoxydgas nimmt dabei genau $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas auf und gibt 1 Maafs Kohlensäuregas. Die Kohlensäure kann man also betrachten als eine Verbindung von 1 Maafs Kohlenoxydgas mit $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas, verdichtet zu 1 Maafs; und im Kohlenoxydgas ist der Kohlenstoff mit halb so viel Sauerstoff als in der Kohlensäure verbunden, d. h. es besteht aus 1 Atom Kohlenstoff und 1 Atom Sauerstoff, $= \dot{C}$, oder 1 Volumen aus $\frac{1}{2}$ Volumen Sauerstoffgas und $\frac{1}{2}$ Volumen Kohlenstoffgas.

Darstellung. Indem man der Kohlensäure die Hälfte ihres Sauerstoffs entzieht, z. B. durch Glühen von Kohle in Kohlensäure, wobei 1 Maafs Kohlensäuregas 2 Maafs Kohlenoxydgas gibt. Ferner durch Glühen von Kreide mit Kohle. — Am besten erhält man es durch Zersetzung der Oxalsäure mit Schwefelsäure, wobei es durch Kalkhydrat vom Kohlensäuregas zu trennen ist.

Das Kohlenoxydgas bildet sich stets beim Verbrennen gröfserer Kohlenmassen, und bildet die über denselben erscheinende schwache, bläuliche Flamme.

Digitized by Google

X. Borsäure.

Eigenschaften. Bildet farblose, glänzende, schuppige Krystalle, von geringem Geschmack, in Wasser schwer löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie und bläht sich stark auf, indem sie 43,6 Procent oder 3 Atome chemisch gebundenes Wasser verliert. Die in der Glühhitze geschmolzene wasserfreie Säure ist ein farbloses, durchsichtiges Glas. In Wasserdampf ist die Borsäure flüchtig. Ihre Auflösung in Weingeist brennt mit grüner Flamme.

Darstellung. Man reinigt die natürlich vorkommende durch Umkrystallisiren, oder man löst 1 Theil Borax (borsaures Natron) in 4 Theilen kochenden Wassers auf und setzt concentrirte Chlorwasserstoffsäure im Ueberschufs hinzu. Beim Erkalten scheidet sich die Borsäure in Krystallen ab, die durch Umkrystallisiren aus reinem Wasser gereinigt wird.

Die Borsäure besteht aus 1 Atom Bor und 3 Atomen Sauerstoff, $= \dddot{B}$. Atomgewicht $= 436{,}20$.

Sie ist eine der schwächsten Säuren. In der Glühhitze aber vermag sie selbst starke Säuren auszutreiben und fast alle basischen Oxyde aufzulösen.

XI. Kieselsäure.

Sie macht einen der Hauptbestandtheile der festen Masse unserer Erde aus und kommt theils in Verbindung mit Basen, theils für sich als Quarz, Sand, Chalcedon, Feuerstein, Opal etc. vor. Krystallisirt bildet sie den Bergkrystall.

Eigenschaften. Als Bergkrystall ist die Kieselsäure farblos, durchsichtig, sehr hart; die aus Verbindungen abgeschiedene, künstlich dargestellte ist ein weifses, sich rauh anfühlendes geschmackloses Pulver. Nur im Sauerstoffgasgebläse zum klaren, harten, amorphen Glase schmelzbar. In Wasser und allen Säuren, die Flufssäure ausgenommen, vollkommen unlöslich. Besteht aus 1 Atom Kiesel und 3 Atomen Sauerstoff, $= \dddot{Si}$. Atomgewicht 577,78.

Die Kieselsäure ist eine nur höchst schwache Säure. In Verbindung mit Basen bildet sie eine sehr grofse Klasse von Mineralien, z. B. die vielen Arten von Feldspath, Glimmer,

Digitized by Google

Hornblende, Granat etc. In diesen Silicaten scheint die Kieselsäure in zweierlei Zuständen enthalten zu sein, da viele selbst durch die stärksten Säuren nicht zersetzt werden, wozu auch das ähnlich zusammengesetzte Glas und Porzellan gehören. Aus den durch Säuren zersetzbaren abgeschieden, bildet die Kieselsäure, gleich der aus Chlor-, Fluor- und Schwefel-Kiesel durch Wasser-Zersetzung entstandenen, nicht ein Pulver, sondern eine dicke, aufgequollene, durchscheinende Gallerte, und in diesem Zustande ist sie sowohl in Säuren, als auch in reinem Wasser in bedeutender Menge löslich. Hieraus ihr Vorkommen in Quellwassern, besonders in den heifsen Quellen auf Island, und die Bildung des Kieselsinters in denselben erklärlich. Sobald sie aber ausgetrocknet und erhitzt worden ist, hat sie diese Löslichkeit vollständig verloren.

Sauerstoffsäuren mit zusammengesetztem Radical.

Die Anzahl der Sauerstoffsäuren mit zusammengesetztem Radical ist sehr grofs. Sehr viele kommen im Pflanzenreich fertig gebildet vor. Andere können, durch Einwirkung namentlich der Salpetersäure und der starken Salzbasen, oder durch Einwirkung einer höheren Temperatur, aus jenen natürlichen oder überhaupt aus organischen Stoffen gebildet werden. Man nennt sie gewöhnlich organische Säuren. Sie bestehen alle entweder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, oder aus diesen und Stickstoff, in verschiedenen Verhältnissen mit einander verbunden. Man mufs sie betrachten als Verbindungen von Sauerstoff mit zusammengesetzten Radicalen. — Die Beschreibung dieser Säuren folgt in der organischen Chemie.

Zu den Sauerstoffsäuren mit zusammengesetztem Radical gehört ferner die

Cyansäure.

Bildung. Die Cyansäure kann nicht unmittelbar aus Cyan und Sauerstoff zusammengesetzt werden. Sie bildet

Digitized by Google

sich aber auf ganz ähnliche Weise wie die Chlorsäure, indem man nämlich Cyangas in eine Auflösung einer starken Basis, z. B. Kali, leitet, wodurch cyansaures Kali und Cyankalium entstehen. Sie bildet sich ferner durch Glühen von Kali in Cyangas, wodurch dieselben Producte erhalten werden. Oder durch Schmelzen von Cyankalium an der Luft, oder endlich durch Glühen von Cyaneisenkalium mit Mangansuperoxyd, aus welchem Gemenge sich nachher das gebildete cyansaure Kali durch kochenden Alkohol ausziehen und krystallisirt erhalten läfst.

Aus ihren Salzen kann die Cyansäure nicht durch Zersetzung mit anderen stärkeren Säuren dargestellt werden, weil sie sich in dem Augenblick des Freiwerdens mit dem gegenwärtigen Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt, welche erstere unter Aufbrausen entweicht, während letzteres mit der zugesetzten Säure verbunden bleibt. Man erhält sie aber durch Destillation der Cyanursäure (s. Ammoniak).

Eigenschaften. Nur in wasserhaltigem Zustande bekannt. Farblose, durchdringend und stechend sauer riechende Flüssigkeit. Erzeugt augenblicklich auf der Haut schmerzhafte Blasen. Von höchst geringer Beständigkeit bei gewöhnlicher Temperatur; verwandelt sich, wenige Augenblicke nach ihrer Darstellung, unter freiwilliger Erhitzung und explosionsartigem Aufkochen, in eine weifse, feste, geschmack- und geruchlose Masse, die mit wasserhaltiger Cyansäure isomerisch ist und in höherer Temperatur wieder in diese zurückverwandelt wird. — Mit Wasser zersetzt sich die Cyansäure unter heftigem Aufbrausen in Kohlensäuregas und kohlensaures Ammoniak.

Die Cyansäure besteht aus:

1 Aequivalent Cyan = { 2 At. Kohlenstoff, 2 At. Stickstoff } und

1 Atom Sauerstoff.

Das Gewicht ihres Atoms, $= \dot{C}N$ oder $\dot{C}y$, ist = 425,30.

Die eben beschriebene wasserhaltige Cyansäure besteht aus 1 Atom Cyansäure und 1 Atom Wasser. Die Bestandtheile von 2 Atomen Wasser hinzugerechnet, gibt die Zu-

sammensetzung von 1 Atom kohlensaurem Ammoniak und 1 Atom Kohlensäure.

Die cyansauren Salze enthalten auf 1 Atom Säure 1 At. Basis *).

II. Sulfide.

Sulfide nennt man solche Schwefelverbindungen, welche sich analog den Sauerstoffsäuren verhalten und sich mit basischen Schwefelmetallen, d. h. mit den Schwefelverbindungen derjenigen Metalle vereinigen können, deren entsprechende Oxyde Basen sind. Unter den Metalloïden sind es hauptsächlich Wasserstoff, Kohlenstoff, Phosphor, Arsenik und Antimon, von denen bis jetzt Sulfide genau bekannt sind. Bei den Metallen sind in der Regel alle diejenigen Schwefelverbindungen Sulfide, die den Sauerstoffsäuren derselben Metalle proportional zusammengesetzt sind.

In ihren Verbindungen mit den basischen Schwefelmetallen befolgen die Sulfide dieselben Gesetze, wie die Sauerstoffsäuren.

1. Wasserstoffsulfid (Schwefelwasserstoff).

Bildung. Die Vereinigung zwischen Schwefel und Wasserstoff läfst sich nur unvollkommen auf unmittelbarem Wege bewerkstelligen; sie geht aber leicht dadurch vor sich, dafs

---

*) Durch gegenseitige Einwirkung von Quecksilber, Salpetersäure und Alkohol entsteht ein schwer lösliches, krystallinisches Quecksilbersalz, welches durch die Eigenschaft, durch Druck, Stofs oder Wärme mit der gewaltsamsten Explosion sich zu zersetzen, ausgezeichnet ist. Dieses Salz enthält eine eigenthümliche, aus den Elementen des Alkohols und der Salpetersäure gebildete Säure, die *Knallsäure*, die von dem Quecksilberoxyd auch auf andere Basen übertragen und auch bei Anwendung von Silber hervorgebracht werden kann. Im isolirten Zustande ist sie nicht darstellbar, weil sie bei der Trennung von Basen sogleich in andere Producte zerfällt. Man hielt sie bisher für isomerisch mit der Cyansäure; allein es ist sehr wahrscheinlich geworden, dafs sie anders zusammengesetzt ist.

Digitized by Google

beide Körper in dem Augenblick, wo sie aus anderen Verbindungen frei werden, mit einander in Berührung kommen; z. B. bei der Auflösung von Schwefeleisen in verdünnter Schwefelsäure.

Eigenschaften. Das Wasserstoffsulfid ist ein farbloses Gas, ausgezeichnet durch einen höchst stinkenden, faulen Eiern ähnlichen Geruch; beim Einathmen wirkt es giftig es ist brennbar und läfst sich schon durch glimmende Kohle entflammen; blankes Silber und Kupfer werden dadurch geschwärzt. Spec. Gewicht 1,1912. Durch einen Druck von 17 Atmosphären bei $+10^{\circ}$ wird es zu einer farblosen, sehr dünnen Flüssigkeit condensirt, die bei -85° krystallisirt und bei Aufhebung des Drucks unter Explosion wieder gasförmig wird.

Wasser absorbirt, je nach der Temperatur, 2 bis 3 Maafs Schwefelwasserstoffgas, und nimmt dadurch seinen Geruch und Geschmack an. Durch Einwirkung der Luft wird es milchig von abgesetztem Schwefel. Eben so wirken salpetrige und schweflige Säure und Chlor. Durch Kochen entweicht wieder der ganze Gasgehalt. Die sogenannten Schwefelwasser oder hepatischen Mineralwasser sind natürlich vorkommende Auflösungen von Schwefelwasserstoff in Wasser.

Metalle, z. B. Zinn, in Schwefelwasserstoffgas geschmolzen, entziehen ihm den ganzen Schwefelgehalt, mit Zurücklassung eines unveränderten Volumens reinen Wasserstoffgases.

Seine Zusammensetzung ist analog der des Wassers; es besteht aus 1 Volumen Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Volumen Schwefelgas, verdichtet zu 1 Volumen, oder aus 1 Aequiv. Wasserstoff und 1 Atom Schwefel. In 100 Theilen enthält es 94,15 Theile Schwefel und 5,85 Theile Wasserstoff. Sein Atom, $= HS$ oder $\overset{\prime}{H}$ *), wiegt 213,23.

Mit den meisten Metalloxyden zersetzt es sich und bildet damit Wasser und Schwefelmetalle. Aber mit den Schwefelverbindungen der Alkalimetalle verbindet es sich, und bil-

*) Ein Komma über einem Atomzeichen bedeutet ein Schwefelatom.

Digitized by Google

det damit Salze, worin Basis und Sulfid gleiche Mengen Schwefel enthalten.

Da viele der durch Schwefelwasserstoff gebildeten Schwefelmetalle in Wasser unauflöslich und gefärbt sind, so bietet dieses Gas eins der wichtigsten Mittel zur Erkennung und Scheidung der Metalle dar.

Wasserstoffbisulfuret. Zersetzt man eine Auflösung vom höchsten Schwefelcalcium (erhalten durch Kochen von Schwefel mit gelöschtem Kalk und Wasser) durch Zumischung zu Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich ein zu Boden sinkender, gelber, ölartiger Körper ab, der eine Verbindung von Wasserstoff mit doppelt so viel Schwefel ist, als das Wasserstoffsulfid enthält. Selbst in verschlossenen Gefäfsen zersetzt sie sich bald in Schwefelwasserstoffgas und krystallisirten Schwefel, daher sie sich gut zur Condensation des Schwefelwasserstoffgases eignet.

2. Kohlensulfid (Schwefelkohlenstoff).

Bildung. Entsteht nicht bei dem Siedepunkt des Schwefels, also nicht, wenn man Schwefel und Kohle zusammen destillirt; entsteht aber bei Glühhitze, wenn man Schwefel in Gasform über glühende Kohle leitet.

Eigenschaften. Farblose, sehr dünne, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruch; von 1,272 spec. Gewicht, also in Wasser untersinkend, darin unlöslich. Höchst flüchtig, siedet schon bei + 46°,6. Leicht entzündlich, mit blauer Flamme zu Kohlensäure und schwefliger Säure verbrennend.

Metalle, in seinem Gas geglüht, verwandeln sich in Schwefelmetalle, gemengt mit Kohle.

Das Kohlensulfid hat eine analoge Zusammensetzung wie die Kohlensäure, es besteht aus 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atomen Schwefel, $= \overset{''}{C}$. Sein Atomgewicht ist 476,62. In seinen Salzen enthält die Basis halb so viel Schwefel, als das Sulfid.

Mit den starken Sauerstoffbasen zersetzt es sich theilweise unter gleichzeitiger Bildung eines kohlensauren und eines Kohlensulfid-Salzes. Durch Chlor wird es in der

Digitized by Google

Glühhitze in Chlorschwefel und Chlorkohlenstoff, CCl^2, verwandelt.

Der Schwefelkohlenstoff ist ein Auflösungsmittel für den Schwefel, woraus dieser in regelmäfsigen Krystallen zu erhalten ist.

3. Phosphorsulfide.

Der Phosphor bildet mit dem Schwefel 4 bestimmte Verbindungen, die seinen 4 Oxydationsstufen analog zusammengesetzt sind, und wovon 3 Eigenschaften von Sulfiden haben. Sie entstehen durch unmittelbare Vereinigung, sind aber schwer getrennt zu erhalten. Phosphor und Schwefel schmelzen leicht zusammen. Erhitzt man die Masse über 100°, so bildet sich unter äufserst heftiger Feuererscheinung und gewaltsamer Explosion das Phosphorsulfid, $= PS^5$. Es ist blafsgelb, sublimirbar. Das Phosphorsulfuret, $= P^2S$, ist schon bei 0° flüssig.

4. Arseniksulfide.

a) ***Arseniksulfid***, $\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{As}$, oder das der Arseniksäure entsprechende Schwefelarsenik, entsteht, jedoch nur sehr langsam, durch Zersetzung der ersteren mit Schwefelwasserstoff. Es ist ein, dem folgenden ähnliches, aber blasser gelbes Pulver.

b) ***Arseniges Sulfid***, $\overset{\prime\prime\prime}{As}$, gelbes Schwefelarsenik (Auripigment, Operment, Rauschgelb). Das natürliche bildet blättrige, sehr spaltbare, glänzende, durchscheinende Massen von schön gelber Farbe. Wird im Grofsen erhalten durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit arseniger Säure, enthält aber dann stets von letzterer eingeschmolzen. Rein erhält man es durch Fällung einer mit Chlorwasserstoffsäure vermischten Auflösung von arseniger Säure in Wasser durch Schwefelwasserstoff. Ohne Säurezusatz färbt sich die Lösung gelb, ohne Niederschlag. Es ist ein schön citrongelbes Pulver, leicht schmelzbar und sublimirbar. Verbrennt, gleich dem vorhergehenden, beim Erhitzen an der Luft mit Flamme. Gibt beim Erhitzen mit Cyankalium und kohlensaurem Natron oder mit diesem und Kohle ein Sublimat von metallglänzendem Arsenik. Wird als gelbe Farbe gebraucht.

Digitized by Google

c) *Unterarseniges Sulfid*, $\overset{''}{As}$, rothes Schwefelarsenik (Realgar). Findet sich als Mineral krystallisirt in gelbrothen, durchscheinenden Krystallen. Das aus den Bestandtheilen durch Zusammenschmelzen künstlich dargestellte bildet eine dunkelrothe, durchscheinende, glasige Masse von glänzendem, muschligem Bruch. Leicht schmelzbar und flüchtig. Wird im Grofsen erhalten durch Destillation von Arsenikeisen mit Schwefelkies. Wird als Farbe und zur Mischung des Weifsfeuers (für Feuerwerke und Signalfeuer) gebraucht.

Die drei Arseniksulfide sind leicht löslich in den Lösungen sowohl der Schwefel- als der starken Sauerstoffbasen, in letzterem Falle unter gleichzeitiger Bildung von arsenigsaurem Salz. Durch Säuren werden sie wieder gefällt.

5. Antimonsulfide.

a) *Antimonsulfid*, $\overset{'''''}{Sb}$ (Goldschwefel oder Sulphur auratum der Pharmacie). Es wird nicht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wasserhaltige Antimonsäure gebildet. Es entsteht durch Zusammenschmelzen des folgenden mit Schwefel und einer Schwefelbase, mit welcher es dann verbunden bleibt (s. Natrium-Sulfantimoniat). Durch eine andere Säure aus der Auflösung dieses Schwefelsalzes gefällt, bildet es ein pomeranzengelbes Pulver. Beim Erhitzen zerfällt es in Schwefel und antimoniges Sulfid.

b) *Antimoniges Sulfid*, $\overset{'''}{Sb}$. Es bildet das als Mineral vorkommende *Grauspiefsglanzerz* und das daraus ausgeschmolzene *rohe Spiefsglanz* (Antimonium crudum). Es kann durch unmittelbare Zusammenschmelzung der Bestandtheile erhalten werden. Bleigraue, stark glänzende Krystalle oder grofsstrahlig krystallinische Masse; spröde, leicht schmelzbar, in stärkerer Hitze flüchtig. Verliert beim Schmelzen in Wasserstoffgas allen Schwefel.

Im amorphen Zustande ist dieses Sulfid ein gelbrothes Pulver, welches beim Erhitzen krystallinisch und dadurch schwarz wird. Es entsteht als ein lebhaft rothgelber Niederschlag, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas

Digitized by Google

auf antimonige Säure, besonders in ihrer Auflösung in Chlorwasserstoffsäure.

Das antimonige Sulfid läfst sich mit der antimonigen Säure zusammenschmelzen. Eine Masse der Art, bekannt unter dem Namen *Spiefsglanzglas*, erhält man durch unvollständiges Rösten von Schwefelantimon und nachheriges Zusammenschmelzen der oxydirten Masse. Es ist eine dunkelroth durchscheinende, glasige Substanz. Das *Rothspiefsglanzerz*, ein in rothen Krystallen vorkommendes Mineral, besteht aus $\dddot{Sb} + 2\overset{'''}{Sb}$.

Selen und *Tellur* bilden, analog dem Schwefel, *Selenide* und *Telluride*, die sich mit basischen Selen- und Tellur-Metallen verbinden. Bis jetzt sind nur das Wasserstoffselenid und das Wasserstofftellurid bekannt. Beide sind farblose, dem Wasserstoffsulfid selbst im Geruch sehr ähnliche, höchst giftige Gase. Sie werden auf ähnliche Weise erhalten wie letzteres. Sie sind in Wasser löslich; an der Luft scheiden sich aus dieser Lösung Selen und Tellur, ersteres als rothes, letzteres als graues Pulver ab.

III. Wasserstoffsäuren.

Chlor, Brom, Jod und Fluor machen unter den einfachen Stoffen eine ganz eigene Klasse von sehr ähnlichen Körpern aus. Obgleich zusammengesetzt, mufs auch das Cyan, wegen seines ähnlichen Verhaltens, dazu gerechnet werden.

Diese Körper haben alle zu dem Wasserstoff grofse Affinität; die aus der Vereinigung mit demselben entspringenden Verbindungen sind durch dieselben Eigenschaften charakterisirt, wie die Sauerstoffsäuren, und würden durch ihren völlig gleichen Geschmack und ihre Wirkung auf Pflanzenfarben von jenen nicht zu unterscheiden sein. Daher ihr Name *Wasserstoffsäuren*.

Allein zu den basischen Oxyden verhalten sie sich anders. Sie verbinden sich nicht mit ihnen, sondern sie zersetzen sich damit, und zwar stets auf eine solche Weise, dafs

Digitized by Google

der Wasserstoff der Säure mit dem Sauerstoff des Oxyds Wasser, und das Radical der Säure mit dem Metalle des Oxyds ein Salz bildet. So z. B. gibt Chlorwasserstoffsäure mit Natriumoxyd Wasser und Chlornatrium (Kochsalz).

In Beziehung auf diese Eigenschaft, mit den basenbildenden Metallen Verbindungen hervorzubringen, welche in ihren Eigenschaften von den Sauerstoffsalzen nicht unterschieden sind, also Salze zu bilden, welche keinen Sauerstoff enthalten und nur aus zwei Elementen bestehen, hat man die eben genannten Körper *Salzbilder* (Corpora halogenia), und ihre Verbindungen mit den basenbildenden Metallen *Haloïdsalze* genannt.

Unter den Wasserstoffsäuren gibt es nicht, wie bei den Sauerstoffsäuren, mehrere Säurestufen von einem und demselben Radical. Jedes Radical bildet nur eine Wasserstoffsäure. Sie enthalten alle auf 1 Aequivalent Radical 1 Aeq. Wasserstoff. Die Wasserstoffsäuren sind Säuren mit einfachem, oder Säuren mit zusammengesetztem Radical.

1. Chlorwasserstoffsäure.

Darstellung. Wie schon Seite 19. erwähnt wurde, ist die Chlorwasserstoffsäure ein Gas, welches durch unmittelbare Vereinigung seiner Elemente entstehen kann. Gewöhnlich aber wird sie aus dem Kochsalz, einer Verbindung von Chlor mit dem Metalle Natrium, bereitet, und zwar dadurch, daſs man es in einem Gasentwickelungs-Apparat mit concentrirter Schwefelsäure übergieſst. Der Wassergehalt der Schwefelsäure liefert hierbei dem Chlor im Salz den Wasserstoff, und das Salz wird in schwefelsaures Natriumoxyd (Glaubersalz) verwandelt. Das sich entwickelnde Gas wird über Quecksilber aufgefangen, wenn man es als Gas haben will, oder in Wasser geleitet, wenn man flüssige Chlorwasserstoffsäure zu bereiten beabsichtigt.

Eigenschaften. Das Chlorwasserstoffsäuregas ist farblos, raucht stark in der Luft, besitzt einen sehr stechenden, erstickenden Geruch, und läſst sich durch einen sehr starken Druck zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten. Sein spec. Gewicht ist 1,254.

Digitized by Google

Basische Metalloxyde in dieses Gas gebracht, absorbiren dasselbe vollständig, und es bildet sich Wasser und ein festes Chlormetall (Haloïdsalz). In einigen Fällen ist diese Vereinigung mit Feuererscheinung verbunden. — Werden solche Metalle, die das Wasser zersetzen können, in diesem Gase erhitzt, so zersetzen sie dasselbe, indem sie ihm das Chlor entziehen und $\frac{1}{2}$ Volumen reines Wasserstoffgas zurücklassen.

Das Chlorwasserstoffgas besteht aus:

	Spec. Gew.		In 100 Gewichtstheilen.
$\frac{1}{2}$ Volumen Chlorgas	1,2201	—	97,26
$\frac{1}{2}$ Volumen Wasserstoffgas	0,0344	—	2,74
1 Vol. Chlorwasserstoffgas	1,2545	—	100,00.

Oder es enthält 1 Aequivalent von jedem Bestandtheil, $= HCl = 455,76$ (vergl. S. 19.).

Flüssige Chlorwasserstoffsäure. Das Chlorwasserstoffsäuregas wird in grofser Menge und mit aufserordentlicher Schnelligkeit vom Wasser absorbirt. 1 Volumen Wasser kann bei niedriger Temperatur 464 Volumen Gas aufnehmen, und diefs geschieht unter starker Erhitzung. Die hierdurch entstehende Flüssigkeit ist höchst sauer und ätzend, und bekannt unter dem Namen *Salzsäure*. Sie ist für den Chemiker und für mehrere technische Endzwecke eine der wichtigsten Säuren, und wird in grofser Menge fabricirt.

Die reine und mit Gas völlig gesättigte Salzsäure ist farblos, raucht an der Luft, riecht sehr stechend, schmeckt höchst sauer und wirkt ätzend, hat 1,19 spec. Gewicht, kocht sehr leicht unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäuregas, wobei sie also verdünnt wird, und sich ihr Kochpunkt erhöht, bis zu dem Punkt, wo das Wasser kein Gas mehr entweichen läfst und sich mit der Säure verflüchtigt. — Die verdünnte Säure raucht nicht an der Luft. Die im Handel vorkommende Säure ist durch verunreinigende Stoffe gewöhnlich gelb gefärbt.

Zu den basischen Metalloxyden und ihren Metallen verhält sich die flüssige Säure wie das Gas. Sie lösen sich darin auf, wenn das sich bildende Chlormetall in Wasser löslich ist; die Oxyde ohne Gasentwickelung, die Metalle

Digitized by Google

unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Die Erscheinungen hierbei sind ganz dieselben, wie die Auflösung eines Oxyds oder Metalles in verdünnter Schwefelsäure, wiewohl der innere Vorgang ein anderer ist. Mit Superoxyden entwickelt sie Chlor.

Das *Königswasser*, welches vorzüglich zur Auflösung des Goldes und Platins, so wie überhaupt als Oxydationsmittel dient, ist ein Gemenge von 1 Th. Salpetersäure mit 4 Th. Chlorwasserstoffsäure, welches seine auflösende Eigenschaft einer darin gebildeten, noch nicht sicher gekannten Verbindung einer Säurestufe des Chlors mit einer niedrigeren Oxydationsstufe des Stickstoffs verdankt.

2. Brom- und Jod-Wasserstoffsäure.

Brom verbindet sich nur schwierig, und Jod gar nicht unmittelbar mit Wasserstoff. Auch können diese beiden Wasserstoffsäuren nicht wohl dadurch dargestellt werden, dafs man Brom- oder Jod-Natrium mit Schwefelsäure zersetzt, weil sich ein Theil der Schwefelsäure mit der entstehenden Wasserstoffsäure, wie es namentlich bei der Jodwasserstoffsäure der Fall ist, in schweflige Säure, Wasser, und Brom oder Jod zersetzt. — Am besten erhält man Brom- oder Jod-Wasserstoffsäuregas durch Befeuchten von Brom- oder Jod-Phosphor mit Wasser, wobei dieses zersetzt wird. Die flüssige Jodwasserstoffsäure erhält man, wenn man Schwefelwasserstoffgas in ein Gemisch von Jod und Wasser leitet, wobei das Jod den Wasserstoff des Gases aufnimmt und der Schwefel abgeschieden wird.

Beide Gase haben mit dem Chlorwasserstoffsäuregas die gröfste Aehnlichkeit. Sie haben denselben erstickenden Geruch, rauchen an der Luft, und werden in grofser Menge von Wasser absorbirt, womit sie saure Flüssigkeiten bilden, ganz ähnlich der Salzsäure. Das Jodwasserstoffsäuregas hat 4,44 spec. Gewicht, ist also eins der schwersten Gase, und enthält in 100 Gewichtstheilen nur 0,784 Wasserstoff.

Beide Gase haben die Eigenschaft, sich mit Phosphorwasserstoffgas zu einem festen, in farblosen Würfeln krystallisirenden, flüchtigen Körper zu verdichten, der sich in

Digitized by Google

Berührung mit Wasser augenblicklich wieder in seine beiden Bestandtheile zersetzt.

3. Fluorwasserstoffsäure.

Darstellung. Durch Destillation von fein gepulvertem Flufsspath (Fluorcalcium) mit concentrirter Schwefelsäure in einer Platinretorte. Die verdünnte Säure kann auch in einem Destillationsapparate von Blei bereitet werden. Das Fluorcalcium wird dabei in schwefelsaure Kalkerde umgeändert.

Eigenschaften. Die Fluorwasserstoffsäure (oder Flufssäure) ist eine wasserhelle, rauchende, sehr flüchtige Flüssigkeit, von stechend saurem Geruch; sie zieht auf der Haut schmerzhafte und gefährliche Blasen, und ihr Dampf wirkt beim Einathmen sehr nachtheilig.

Die Flufssäure ist vor allen anderen Säuren dadurch ausgezeichnet, dafs sie in Glas ätzt, und das Glas, und selbst die reine Kieselsäure, unter starker Erhitzung auflöst, was in der grofsen Verwandtschaft zwischen Fluor und Kiesel seinen Grund hat. Daher ihre Anwendung zum Aetzen von Schrift und Zeichnungen in Glas und zur Analyse kieselsäurehaltiger Mineralien, und daher die Nothwendigkeit, sie in Gefäfsen von Gold oder Platin aufzubewahren.

Zu Metallen und Oxyden verhält sie sich wie die Chlorwasserstoffsäure. Mit Wasser ist sie nach allen Verhältnissen mischbar, erhitzt sich aber dabei bis zum Sieden. Ihr Aequivalent ist $= \text{H̶F̶}$.

1771 von Scheele entdeckt.

Kieselfluorwasserstoffsäure. Fluorkieselgas, in Wasser geleitet, zersetzt sich mit demselben in sich abscheidende gallertartige Kieselsäure und in Fluorwasserstoffsäure. Letztere aber tritt mit einem Antheil unzersetzten Fluorkiesels in Verbindung, und bildet damit eine schwach rauchende, sehr saure Flüssigkeit, die Kieselfluorwasserstoffsäure, $= 3\,\text{H̶F̶} + 2\,Si\,F^3$. Sie bildet sich ebenfalls, wenn man Kieselsäure (z. B. Bergkrystall) in nicht zu concentrirter Flufssäure auflöst.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt sich mit den basischen Oxyden auf die Weise, dafs sich Wasser und Doppelsalze von Fluorkiesel mit Fluormetallen bilden.

Digitized by Google

4. Cyanwasserstoffsäure.

Darstellung. Durch Zersetzung von Cyanmetallen mit anderen Säuren, z. B. durch Destillation von Cyanquecksilber mit Chlorwasserstoffsäure.

Eigenschaften. Die Cyanwasserstoffsäure, bekannt unter dem gewöhnlicheren Namen ***Blausäure***, ist eine wasserhelle Flüssigkeit, von eigenthümlichem, starkem, bittermandelartigem Geruch und Geschmack. Ihr spec. Gewicht ist 0,7; sie siedet schon bei $+26^{\circ},5$. Bei -15° erstarrt sie krystallinisch. Mit Wasser nach allen Verhältnissen mischbar. Höchst giftig.

Diese Säure zersetzt sich in kurzer Zeit von selbst, unter Absetzung einer dunkelbraunen Substanz und Bildung anderer Producte. Die geringste Beimischung einer andern Säure verhindert diese Zersetzung. Ihr Dampf ist entzündlich und verbrennt zu Wasser und einem Gasgemenge aus 2 Volumen Kohlensäuregas und 1 Volumen Stickgas. Dieselbe Zersetzung geschieht durch glühendes Kupferoxyd.

Die Cyanwasserstoffsäure besteht aus 1 Aequiv. Cyan ($=C^2 N$) und 1 Aequiv. Wasserstoff.

Sie bildet mit Metalloxyden Cyanmetalle und Wasser; mit Chlor Chlorwasserstoffsäure und Chlorcyan (vgl. S. 29.).

5. Rhodanwasserstoffsäure.

Eigenschaften. Farblose, flüchtige, der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit. Zersetzt sich leicht von selbst, unter Absetzung einer gelben Schwefelcyan-Verbindung. Ausgezeichnet durch die Eigenschaft, die aufgelösten Eisenoxydsalze tief roth zu färben; kann daher zur Entdeckung sehr geringer Spuren von Eisen dienen.

Bildung. Zweifach Schwefelkalium, in Cyangas geglüht, wird in Rhodankalium, $=K+C^2 NS^2$, verwandelt. Dasselbe Salz entsteht durch Kochen einer Auflösung von Cyankalium mit Schwefel oder durch Erhitzen von Cyaneisenkalium mit Schwefel. Es ist farblos, krystallisirbar, und liefert bei der Destillation mit anderen Säuren die Rhodanwasserstoffsäure $=H+C^2 NS^2$. Ihr Radical, das Rhodan, ist nicht isolirbar.

Digitized by Google

METALLE.

Die 46 einfachen Stoffe, welche man Metalle nennt, sind sowohl durch gewisse allgemeine äufsere Eigenschaften, als besonders durch die Natur ihrer Verbindungen von den Metalloïden unterschieden; indessen gibt es zwischen beiden Klassen von Körpern keine recht scharfe Grenze, und namentlich von den äufseren Eigenschaften findet man mehrere der als charakteristisch angenommenen auch bei Metalloïden.

Alle Metalle haben einen eigenthümlichen Glanz (Metallglanz), sie sind undurchsichtig, und sind vollkommene Leiter für Electricität und Wärme.

Viele kennt man in krystallisirtem Zustande, und ohne Zweifel sind sie alle krystallisirbar. Die Grundform aller ist der Würfel. Sie sind alle schmelzbar, erfordern aber dazu sehr verschiedene Temperaturgrade (Quecksilber, Platin); manche sind auch flüchtig (Quecksilber, Zink).

Ihr specifisches Gewicht ist sehr verschieden; z. B. das vom Iridium 23, das vom Golde 19, das vom Silber 10, vom Eisen 7, vom Kalium, welches auf Wasser schwimmt, 0,8.

Die Metalle sind theils geschmeidig und dehnbar (hämmerbar, walzbar), theils spröde, brüchig. Die geschmeidigen sind zugleich zähe, daher in Draht ziehbar. Nur wenige Metalle haben bedeutende Härte.

Mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor verbinden sich alle Metalle; es ist wahrscheinlich, dafs sie sich auch mit allen übrigen Metalloïden, den Wasserstoff vielleicht ausgenommen, verbinden können; aber bis jetzt sind viele dieser Verbindungen noch nicht dargestellt, erst von wenigen Metallen sind Verbindungen mit Stickstoff, Kohlenstoff, Kiesel und Bor bekannt. Mit dem Wasserstoff verbindet sich kein einziges Metall. Viele können sich auch unter einander verbinden.

Metalloxyde. Die Bildung der Metalloxyde kann auf mehrfache Weise geschehen; sie richtet sich nach dem Ver-

Digitized by Google

wandtschaftsgrade der einzelnen Metalle zum Sauerstoff und nach der Natur des entstehenden Oxyds. Die Oxydation kann bewirkt werden durch Glühen oder Schmelzen der Metalle in der Luft oder reinem Sauerstoffgas (Eisen, Blei, Zink); durch Wasserzersetzung bei gewöhnlicher Temperatur (Kalium); durch Glühen in Wasserdämpfen (Eisen); durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure, oder Wasserzersetzung bei Gegenwart einer Säure (Eisen, Zink); durch Salpetersäure, unter Bildung von Stickoxydgas (Kupfer, Zinn); durch Erhitzen mit Salpeter (salpetersaurem Kaliumoxyd); durch heifse concentrirte Schwefelsäure, unter Bildung von schwefliger Säure.

Die Eigenschaften der einzelnen Metalloxyde sind so sehr verschieden, dafs wenig Allgemeines darüber anzugeben ist. Sie sind alle feste Körper, die meisten in Wasser unlöslich.

Von manchen Metallen kennt man nur eine einzige Oxydationsstufe; die meisten haben 2, andere 3, und noch andere selbst 4 und 5. Es gibt mehrere, welche alle Oxydarten bilden können, nämlich basische Oxyde, Superoxyde und Säuren, so z. B. Mangan. Die meisten Metalle bilden jedoch vorzugsweise basische Oxyde.

Allen oxydirten Metallen kann man den Sauerstoff wieder entziehen, aber hinsichtlich der Leichtigkeit und der Art, womit diefs möglich ist, verhalten sie sich sehr verschieden. Diese Sauerstoff-Entziehung oder Wiederherstellung eines Metalles in metallischen Zustand nennt man *Reduction*, *Reduciren*, welcher Ausdruck jedoch auch im Allgemeinen für die Wiederherstellung der Metalle auch aus anderen Verbindungen zu brauchen ist.

Die Oxyde gewisser Metalle lassen sich schon durch blofses Erhitzen reduciren oder in Sauerstoffgas und Metall zerlegen; z. B. die von Platin, Gold, Silber, Quecksilber. Man nennt sie auch *edle* Metalle, weil sie, das Quecksilber ausgenommen, zugleich die Eigenschaft haben, sich nicht durch Glühen oder Schmelzen in der Luft zu oxydiren (nicht anzulaufen oder ihren Glanz zu verlieren). Die Oxyde der meisten übrigen Metalle dagegen, die der *unedlen*, verlieren selbst in den höchsten Hitzgraden ihren Sauerstoff nicht.

Digitized by Google

Gewisse von diesen sind überhaupt gar nicht unmittelbar reducirbar, andere können dadurch reducirt werden, dafs man sie in Berührung mit einem Körper erhitzt, welcher zum Sauerstoff gröfseres Vereinigungsstreben hat, als das im Oxyd enthaltene Metall. Solche Körper sind vorzüglich der *Wasserstoff* und die *Kohle*. Bei Reduction mit ersterem werden die in Röhren gelegten Metalloxyde in dem darüber geleiteten Gasstrom geglüht; bei Reductionen mit Kohle wird das mit Kohlenpulver gemengte und gewöhnlich mit einem Flufsmittel (Glas, Borax, Pottasche) bedeckte Oxyd in einem verschlossenen *Tiegel*, oder, bei flüchtigen Metallen, in einem retortenartigen, feuerfesten Gefäfse, einem mehr oder weniger starken Ofen- oder Gebläse-Feuer ausgesetzt. Die Menge der zuzusetzenden Kohle richtet sich nach dem Sauerstoffgehalt des Oxydes, so dafs sie damit gerade Kohlenoxyd oder Kohlensäuregas bilden kann. — Höhere Oxydationsstufen, selbst von unedlen Metallen, verlieren indessen in der Regel schon durch blofses Glühen für sich einen Antheil ihres Sauerstoffs und verwandeln sich in eine niedrigere Stufe, so besonders alle Superoxyde.

Auch ohne Einwirkung von Wärme können viele Metalloxyde reducirt werden, namentlich aus den Auflösungen ihrer Salze durch hineingestellte oxydirbarere Metalle, so z. B. schlägt sich auf Eisen in einer Kupferoxyd-Auflösung metallisches Kupfer, auf Kupfer in einer Silberoxyd-Auflösung metallisches Silber, auf Zink in einer Bleioxyd-Auflösung metallisches Blei nieder u. s. w. Eben so wirkt ein electrischer Strom.

Schwefelmetalle. Die meisten Metalle lassen sich unmittelbar durch Zusammenschmelzen mit Schwefel vereinigen, welche Vereinigung, wie beim Sauerstoff, gewöhnlich von einer Feuererscheinung begleitet ist. Viele Schwefelmetalle können auch dadurch gebildet werden, dafs man die Oxyde dieser Metalle mit Schwefelwasserstoffgas in Berührung bringt, oder dafs man dieses Gas in die Auflösungen ihrer Salze leitet, oder dafs man die Oxyde in diesem Gas, oder auch in Schwefelkohlenstoffgas glüht, oder dafs

Digitized by Google

man sie mit Schwefel zusammen erhitzt, oder endlich, dafs man schwefelsaure Metallsalze mit Kohle glüht.

Die meisten Schwefelmetalle besitzen vollkommenen Metallglanz und sind Leiter der Electricität. In der Regel hat jedes Metall eben so viele proportionale Schwefelungsstufen als Oxyde. Aehnlich den Oxyden sind die Schwefelmetalle entweder Basen oder Säuren (Sulfide), die sich unter einander verbinden können. Die Schwefelbasen entstehen durch Zersetzung der Sauerstoffbasen mit Schwefelwasserstoffgas, und die Metall-Sulfide durch Zersetzung der Metall-Sauerstoffsäuren mit Schwefelwasserstoff.

Die Schwefelmetalle können auf analoge Weise reducirt werden, wie die Oxyde; nur wenige lassen sich durch blofses Erhitzen in Schwefel und Metall zerlegen, z. B. Schwefelgold. Schwefelquecksilber (Zinnober) dagegen nicht; destillirt man es aber mit Eisen, so erhält man Schwefeleisen und metallisches Quecksilber. Durch Glühen in der Luft (Rösten) verwandeln sich die Schwefelmetalle in der Regel in Oxyde, indem ihr Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt. Manche aber verwandeln sich dabei in schwefelsaure Metalloxyde.

Selen und *Tellur* verhalten sich zu den Metallen ganz ähnlich wie der Schwefel.

Phosphormetalle. Nur wenige davon sind näher bekannt. Man erhält sie durch unmittelbare Vereinigung, oder indem man die aus den Knochen erhaltene glasige Phosphorsäure (vergl. S. 47.) mit dem Metall und Kohle zusammenschmilzt.

Arsenik und *Antimon* vereinigen sich mit vielen Metallen unter Feuererscheinung. Die Verbindungen damit haben Metallglanz.

Chlormetalle. Das Chlor vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den meisten Metallen, und mit vielen unter Feuererscheinung. Die Chlormetalle stellt man aufserdem auf mehrfache Weise dar: durch Auflösung der wasserzersetzenden Metalle in Chlorwasserstoffsäure (Eisen, Zink), durch Auflösung der Metalle in Königswasser. Aus vielen Oxyden wird in der Glühhitze der Sauerstoff durch

Digitized by Google

Chlorgas ausgetrieben, unter Bildung von Chlormetall; aus anderen Oxyden erst, wenn man sie, mit Kohlenpulver gemengt, in Chlorgas glüht, unter Bildung von Chlormetall und Kohlenoxydgas; die meisten Oxyde verwandeln sich mit Chlorwasserstoffsäure, sowohl der flüssigen als gasförmigen, in Chlormetalle und Wasser (vergl. S. 71.).

Die meisten Chlormetalle sind feste, krystallisirbare, in Wasser lösliche Körper; mehrere sind sehr flüchtige Flüssigkeiten.

Ein Metall verbindet sich in der Regel in eben so vielen Verhältnissen mit Chlor, als es Oxydationsstufen hat. Immer entspricht wenigstens eine Chlorverbindung einem Oxyd desselben Metalles. Indem sich die Oxyde mit Chlorwasserstoffsäure in Chlormetalle und Wasser zersetzen, wird für jedes Atom Sauerstoff im Oxyd 1 Aequivalent Chlorwasserstoffsäure zersetzt, weil jedes Atom Sauerstoff 1 Aequivalent Wasserstoff braucht, um Wasser zu bilden. — Oder mit anderen Worten, die Quantität Wasserstoff, welche mit dem Sauerstoff eines Oxyds Wasser bildet, reicht gerade hin, um mit dem Chlor in dem entsprechenden Chlormetall Chlorwasserstoff hervorzubringen. Hieraus geht auch hervor, dafs man die in Wasser aufgelösten Chlormetalle als chlorwasserstoffsaure Metalloxyde betrachten könnte.

Hat ein höheres Oxyd, z. B. ein Superoxyd, keine ihm entsprechende Chlorverbindung, und es zersetzt sich mit Chlorwasserstoffsäure, so bildet sich Wasser und ein niedrigeres, z. B. dem Oxydul entsprechendes Chlormetall, und es wird so viel Chlor frei, als das Metall mehr aufgenommen haben würde, wenn es ein dem angewandten Superoxyd entsprechendes Chlormetall hätte bilden können. Hierauf gründet sich die Darstellung des Chlorgases aus Salzsäure und Braunstein (vergl. S. 9.).

Diejenigen Chlormetalle, welche den basischen Oxyden entsprechen, betrachtet man als Salze. Das dem Oxydul eines Metalles proportionale Salz wird *Chlorür*, und das dem Oxyd proportionale *Chlorid* genannt. Die den Säuren entsprechenden Verbindungsstufen nennt man *Superchlorür* und *Superchlorid*; z. B. Manganchlorür, Manganchlorid, Mangan-

Digitized by Google

superchlorid. — Oefters können sich die Chlormetalle unter einander zu Doppelsalzen verbinden, so wie sie auch mit Oxyden Verbindungen eingehen können (basische Chlormetalle).

Die meisten Chlormetalle sind schmelzbar und in stärkerem Feuer flüchtig. Nur wenige werden, ähnlich den Oxyden der edlen Metalle, durch Wärme in Metall und Chlorgas zersetzt, z. B. Chlorgold, Chlorplatin. Kein Chlormetall ist durch Glühen oder Schmelzen mit Kohle reducirbar. Viele werden aber durch Erhitzen in Wasserstoffgas, oder durch Erhitzen mit anderen Metallen reducirt.

Alles, was die Bildungsweise, Zusammensetzung und Zersetzung der Chlormetalle betrifft, gilt im Allgemeinen auch für die ***Brom-***, ***Jod-*** und ***Fluor-Metalle.*** Aus den Brom- und Jod-Metallen wird das Brom und Jod durch Chlor ausgetrieben, unter Bildung von Chlormetall. Die meisten Fluormetalle bilden mit Fluorkiesel Doppel-Verbindungen.

Die ***Cyanmetalle*** können theils durch unmittelbare Vereinigung, die meisten aber nur durch Behandlung der Oxyde mit Cyanwasserstoff dargestellt werden. Sie sind Haloïdsalze, und sind den Chlorverbindungen desselben Metalles proportional. Sie sind alle feste Körper und werden meist in der Glühhitze zerstört. Mehrere derselben haben die Eigenschaft, sich mit den übrigen zu vereinigen.

Kohlenstoff und Metalle. Die Verbindungen der Metalle mit Kohlenstoff sind noch wenig bekannt. Stahl und Roheisen (Kohlenstoff-Eisen) sind die wichtigsten und am besten erforschten. Eben so verhält es sich mit den Verbindungen des ***Kiesels*** und ***Bors.***

Legirungen, — werden im Allgemeinen die Verbindungen der Metalle unter sich genannt. Man erhält sie durch Zusammenschmelzung der Metalle. Häufig ist die Vereinigung von einer Feuererscheinung begleitet. Bekannte Verbindungen der Art sind das Messing (Zink und Kupfer), das Stückgut und Kanonengut (Zinn und Kupfer), das Münz- und Arbeitssilber (Kupfer und Silber). Wiewohl sich hierbei viele Metalle in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen, so ist doch nicht zu zweifeln, dafs dabei jedesmal eine

Digitized by Google

eine Verbindung in bestimmtem Verhältnifs entsteht, die mit einem Ueberschufs des einen oder anderen Metalls zusammengeschmolzen und auch oft für sich und krystallisirt erhalten werden kann. Manche Metalle lassen sich übrigens mit gewissen anderen gar nicht verbinden. Die Verbindungen des Quecksilbers mit anderen Metallen nennt man *Amalgame.*

Salze.

Die grofse Klasse der Verbindungen, die man Salze nennt, zerfällt in zwei Abtheilungen, in *Haloïdsalze* und *amphotere Salze.*

Haloïdsalze nennt man diejenigen Körper, welche aus der unmittelbaren Vereinigung eines Salzbilders mit einem basenbildenden Metall, oder aus der Vereinigung der Wasserstoffsäure eines Salzbilders mit einem basischen Metalloxyd entspringen; z. B. Chlornatrium, Cyansilber.

Amphotere Salze sind diejenigen, die aus der Vereinigung eines Oxyds mit einer Sauerstoffsäure, oder aus der Vereinigung eines basischen Schwefelmetalles mit einem Sulfid entstehen; z. B. chlorsaures Natriumoxyd, cyansaures Silberoxyd, Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium. Die ersteren nennt man *Sauerstoffsalze*, die zweiten *Schwefelsalze.*

1. *Sauerstoffsalze.* Wenn man mit einer Sauerstoffsäure eine hinreichende Menge eines Oxyds in Berührung bringt, so verschwinden die sauren Eigenschaften der Säure, sie vereinigt sich, gewöhnlich unter starker Erhitzung, mit dem Oxyd, sättigt sich oder neutralisirt sich damit, und der daraus entspringende neue Körper ist ein Sauerstoffsalz. Z. B. aus Salpetersäure und Kali (Kaliumoxyd) entsteht das unter dem Namen Salpeter bekannte Salz, aus Schwefelsäure und Kupferoxyd der Kupfervitriol, aus Schwefelsäure und Kalkerde der Gyps.

Das mit einer Säure verbundene Oxyd wird die *Basis* des Salzes genannt. Die wissenschaftlichen Namen der Salze werden aus dem Namen der Säure und dem der Basis gebildet, z. B. salpetersaures Kaliumoxyd (Salpeter), schwe-

Digitized by Google

felsaures Kupferoxyd (Kupfervitriol), schwefelsaure Kalkerde (Gyps); schwefligsaures Eisenoxydul, unterschwefelsaure Kalkerde, u. s. w. *).

Für jedes Atom Sauerstoff, welches eine Basis enthält, nimmt diese in der Regel 1 Atom Säure auf. Im Allgemeinen sind also die Salze den darin enthaltenen Oxyden proportional zusammengesetzt. Ein so zusammengesetztes Salz heifst ein *neutrales* Salz.

Viele neutrale Salze gehen mit denselben Oxyden, die sie als Basen enthalten, Verbindungen ein. Solche Salze nennt man *basische* Salze. Die hinzugekommene Menge von Basis ist gleich der im neutralen Salz, oder steht sonst in einem einfachen Verhältnifs zu ihr.

Viele neutrale Salze können sich ferner mit bestimmten Atomgewichten der Säure, die sie enthalten, verbinden. Solche Verbindungen nennt man *saure* Salze. Die meisten sind eigentlich Doppelsalze, bestehend aus neutralem Salz und der wasserhaltigen Säure.

Doppelsalze sind Verbindungen von zwei neutralen Salzen, welche eine und dieselbe Säure, aber zwei verschiedene Basen enthalten.

Hydrate nennt man die Verbindungen der basischen Oxyde mit Wasser, worin dieses die Säure vorstellt. Sie sind also, gleich den wasserhaltigen Säuren, salzartige Verbindungen, meist so zusammengesetzt, dafs darin die Sauerstoffmenge des Wassers gleich ist der Sauerstoffmenge der Base. Manche Hydrate entstehen durch unmittelbare Vereinigung, andere durch wechselseitige Zersetzung von Salzen mit anderen Hydraten. Einige verlieren das Wasser schon bei 100°, andere verlieren es selbst in den höchsten Temperaturgraden nicht.

Viele Salze haben die Eigenschaft, sich wechselseitig zu zersetzen, so dafs die Säuren ihre Basen vertauschen; in diesem Falle entstehen aus zwei neutralen Salzen wieder zwei neutrale Salze, ohne dafs weder Säure noch Basis übrig bleibt; denn beide Salze zersetzen sich dabei in dem

*) Die lateinische Benennungsweise siehe im Anhang.


Digitized by Google

Verhältnifs ihrer Atomgewichte, es findet also jede Säure gerade so viel von der anderen Basis vor, als sie zur Sättigung bedarf.

Vermischt man z. B. eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, so zersetzen sich beide Salze und es entsteht daraus salpetersaures Kupferoxyd, welches aufgelöst bleibt, und schwefelsaures Bleioxyd, welches sich unlöslich abscheidet. Hierbei zersetzen sich beide Salze genau in dem Verhältnifs ihrer Atomgewichte, nämlich im Verhältnifs von 996,35 Th. wasserfreiem schwefelsauren Kupferoxyd und 2069,70 Th. salpetersaurem Bleioxyd. Ein Ueberschufs des einen oder des anderen Salzes bleibt unverändert. Man erhält 1895,39 Th. oder 1 Atomgew. schwefelsaures Bleioxyd, und 1170,66 Th. oder 1 Atomgew. salpetersaures Kupferoxyd.

Auf gleiche Weise zersetzen sich Haloïdsalze mit Sauerstoffsalzen. Eine Lösung von Chlornatrium mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, gibt salpetersaures Natriumoxyd, welches aufgelöst bleibt, und Chlorsilber, welches sich als weifser Niederschlag abscheidet. Ein Atomgewicht Chlornatrium, $\mathrm{Na}\,\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l}$, zersetzt sich mit 1 Atomgewicht salpetersaurem Silberoxyd, $\dot{\mathrm{A}}\mathrm{g}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{N}}}$, es entsteht $\mathrm{Na}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{N}}}$ und $\mathrm{Ag}\,\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l}$. Oder 100 Theile Chlornatrium und 290 Theile salpetersaures Silberoxyd geben $244\frac{1}{2}$ Th. Chlorsilber und $145\frac{1}{2}$ Th. salpetersaures Natriumoxyd.

Eine Lösung von Kupferchlorid, vermischt mit einer Lösung von Natriumoxydhydrat, gibt Kupferoxydhydrat, welches sich als blauer Niederschlag abscheidet, und Chlornatrium, welches aufgelöst bleibt. Aus $\mathrm{Cu}\,\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l}$ und $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\dot{\bar{\mathrm{H}}}$ entsteht $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}\dot{\bar{\mathrm{H}}}$ und $\mathrm{Na}\,\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l}$.

Eisen, in eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gestellt, schlägt alles Kupfer in metallischer Form nieder, während in der Auflösung neutrales schwefelsaures Eisenoxydul entsteht. Hier verhält sich die Gewichtsmenge von gefälltem Kupfer zur Gewichtsmenge von aufgelöstem Eisen, wie sich das Atomgewicht des Kupfers zu dem des Eisens verhält, nämlich wie 395,6 : 350,5 oder wie 100 : 88,5.

Digitized by Google

Viele Salze, welche im Wasser entstehen, verbinden sich mit einer gewissen Menge Wassers chemisch, welches alsdann auf ihre Krystallform und häufig auf ihre Farbe wesentlichen Einflufs hat (*Krystallwasser*). Die Anzahl der Wasser-Atome in den verschiedenen Salzen ist sehr verschieden. Zuweilen kann ein und dasselbe Salz, unter verschiedenen Umständen, ungleiche Mengen Wassers aufnehmen, und dann in verschiedenen Formen krystallisiren.

Manche krystallisirte Salze enthalten bis zu 24 Atomen Wasser, das oft mehr als die Hälfte ihres Gewichts ausmacht; andere krystallisirende nehmen niemals Wasser auf. Viele der wasserhaltigen Salze verlieren in trockner Luft oder beim Erwärmen ihren ganzen Wassergehalt oder Bruchtheile davon, sie *verwittern*. Beim Erhitzen schmelzen viele leicht, indem sich das Wasser ganz oder theilweise davon trennt, werden aber, bei derselben Temperatur, wieder fest, in dem Maafse wie das Wasser verdunstet. Beim Uebergiefsen mit Wasser nehmen sie dasselbe Wasser wieder auf (Erhärten des gebrannten Gypses mit Wasser). Andere Salze ziehen umgekehrt die Feuchtigkeit aus der Luft an, lösen sich darin auf, *zerfliefsen* (Pottasche).

Mit wenigen Ausnahmen, kann jede Säure mit jeder Basis ein Salz bilden; die Anzahl der Salze ist daher sehr grofs. Aufser der unmittelbaren Vereinigung gibt es noch mehrere andere Wege, um Salze hervorzubringen, wie unter andern die obigen Beispiele der gegenseitigen Zersetzung zeigen; ferner die Umwandlung von Schwefelkupfer in schwefelsaures Kupferoxyd durch Glühen in der Luft. Theils sind die Salze in Wasser auflöslich, krystallisirbar, von salzigem oder im Allgemeinen von der Basis abhängendem, eigenthümlichem Geschmack; theils sind sie unauflöslich, geschmacklos, unkrystallisirbar, pulverförmig, selbst wenn sie Krystallwasser enthalten. Viele durch Kunst nicht krystallisirbare Salze kommen im Mineralreich krystallisirt vor.

2. *Schwefelsalze.* Sie entstehen aus der Verbindung einer Schwefelbasis mit einem Sulfid. Ihre Anzahl ist bei weitem nicht so grofs, wie die der Sauerstoffsalze, da es nicht so viele Sulfide gibt, wie Sauerstoffsäuren.

Digitized by Google

Die Schwefelsalze entstehen theils durch unmittelbare Vereinigung der Schwefelbasis mit dem Sulfid, theils durch Zersetzung eines Sauerstoffsalzes mit Schwefelwasserstoffgas, wie z. Z. arseniksaures Natriumoxyd, welches dadurch in Schwefelarsenik-Schwefelnatrium verwandelt wird, indem im Sauerstoffsalz die Sauerstoffatome durch eine gleiche Anzahl Schwefelatome ersetzt werden; — theils durch Auflösung eines Sulfids in aufgelöstem Kali, wodurch zugleich ein Sauerstoff- und ein Schwefelsalz entsteht.

Viele Schwefelsalze sind krystallisirbar, und sind in ihren allgemeinen äufsern Eigenschaften von den Sauerstoffsalzen nicht verschieden. Viele kommen in der Natur vor.

In ihrer Zusammensetzung folgen die Schwefelsalze denselben Gesetzen, wie die Sauerstoffsalze. Durch Sauerstoffsäuren werden sie im Allgemeinen so zersetzt, dafs sich das Sulfid abscheidet und sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt, indem sich das Metall der Schwefelbasis, durch Wasserzersetzung, in ein Oxyd umwandelt, welches sich mit der zugesetzten Sauerstoffsäure verbindet.

Für diese Salze gibt es noch keine gute deutsche Benennungsweise. Vorläufig gebraucht man noch die lateinischen Namen dafür, und sagt z. B. *Sulfocarbonate*, *Sulfhydrate*, *Sulfarseniate*, für die vom Kohlensulfid, Wasserstoffsulfid, Arseniksulfid gebildeten Schwefelsalze, und nennt die einzelnen Salze *Natrium-Sulfocarbonat*, *Natrium-Sulfhydrat*, *Silber-Sulfarseniat* u. s. w.

Vorkommen der Metalle. In unverbundenem Zustand oder *gediegen*, wie die edlen Metalle, Kupfer; oder in Verbindungen (*vererzt*, *Erze*): 1) *oxydirt*, so die Metalle der Erden, die meisten Eisenerze; 2) als *Schwefelmetalle*, so Schwefelkupfer, Schwefelblei; 3) in Verbindung mit *Antimon* und *Arsenik*, so Nickel und Kobalt; 4) als *Chlormetalle*, wie Kochsalz; 5) als *Sauerstoffsalze*, wie schwefelsaure und kohlensaure Kalkerde (Gyps und Kalkstein). Weniger allgemein kommen die Selen-, Tellur-, Brom-, Jod- und Fluor-Metalle vor.

Gewinnung. Die chemischen Prozesse, wodurch die

Digitized by Google

nutzbaren Metalle im Grofsen aus ihren Erzen gewonnen werden und die den Gegenstand der *Hüttenkunde* ausmachen, sind verschieden und häufig sehr verwickelt, je nach der Natur des Erzes oder Metalles. Im Allgemeinen werden die Oxyde in eignen Oefen (*Schachtöfen* und *Flammöfen*) mit Kohlen geschmolzen und reducirt, indem die Kohle zugleich das Feuermaterial und das Reductionsmittel ausmacht; die Schwefelmetalle werden gewöhnlich durch *Rösten* zuerst in Oxyde verwandelt und darauf mit Kohle reducirt. Das die Erze begleitende Gestein schmilzt hierbei ebenfalls und bildet die *Schlacke*, deren Beschaffenheit häufig durch zugesetzte *Flüsse* (Flufsspath, Quarz, Kalkstein) verbessert und geregelt wird.

Eintheilung der Metalle. Nach ihrem chemischen Verhalten kann man die Metalle in verschiedene Gruppen classificiren, die jedoch in der Wirklichkeit nicht durch scharfe Grenzen getrennt sind; auch scheinen mehrere Metalle ungleiche allotropische Zustände anzunehmen und daher zu ungleichen Gruppen gehören zu können.

Digitized by Google

I. Metalle, welche das Wasser zersetzen, entweder bei gewöhnlicher oder in höherer Temperatur, oder bei Gegenwart einer Säure. Ihre niedrigsten Oxydationsstufen sind starke Basen.

1. *Kalium*	Metalle der Alkalien.
2. *Natrium*	
3. *Lithium*	
4. *Ammonium*	
5. *Barium*	
6. *Strontium*	
7. *Calcium*	
8. *Magnesium*	
9. *Aluminium*	Metalle der Erden.
10. *Beryllium*	
11. *Yttrium*	
12. *Erbium*	
13. *Terbium*	
14. *Zirconium*	
15. *Norium*	
16. *Thorium*	
17. *Cerium*	
18. *Lanthan*	
19. *Didymium*	
20. *Mangan*	
21. *Zink*	
22. *Kadmium*	
23. *Zinn*	
24. *Uran*	
25. *Eisen*	durch Wasserstoff reducirbar.
26. *Nickel*	
27. *Kobalt*	

II. Metalle, die das Wasser nicht zersetzen und von denen wenigstens die niedrigeren Oxydationsstufen mit 1 Atom Sauerstoff Basen sind, während sich die höheren Oxyde, wo sie vorkommen, halb wie Säuren, halb wie Basen verhalten. Sie sind alle durch Wasserstoff reducirbar.

1. *Quecksilber*	Edle Metalle.
2. *Silber*	
3. *Palladium*	
4. *Iridium*	
5. *Platin*	
6. *Gold*	
7. *Rhodium*	
8. *Ruthenium*	
9. *Osmium*	
10. *Blei*	
11. *Wismuth*	
12. *Kupfer*.	

III. Metalle, die das Wasser nicht zersetzen und deren höchste Oxydationsstufen Säuren sind.

1. *Wolfram*
2. *Molybdän*
3. *Vanadium*
4. *Chrom*
5. *Titan*
6. *Tantal*
7. *Pelopium*
8. *Niobium*.

Digitized by Google

I. Gruppe der Wasser zersetzenden Metalle. Metalle der Alkalien und Erden.

Die Oxyde der unter dieser Abtheilung begriffenen Metalle zerfallen in 3 Klassen: *Alkalien*, *alkalische Erden* und *eigentliche Erden*, und werden mit den älteren Namen benannt, die sie schon hatten, ehe man wufste, dafs sie Oxyde sind.

a) *Alkalien* sind vier: Kali, Natron, Lithion und Ammoniak. Früher wurden sie auch Laugensalze genannt, weil Kali und Natron durch Auslaugung aus der Pflanzenasche erhalten werden. Sie sind in Wasser löslich.

b) *Alkalische Erden* sind vier: Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Talkerde. Sie unterscheiden sich von den Alkalien durch ihre geringere Löslichkeit, und durch die Unlöslichkeit ihrer neutralen kohlensauren Salze.

c) *Eigentliche Erden* sind acht: Thonerde, Beryllerde, Yttererde, Erbinerde, Terbinerde, Zirkonerde, Norerde und Thorerde. Sie sind in Wasser durchaus unauflöslich.

Die Alkalien und alkalischen Erden sind die stärksten Salzbasen. Sie haben, mit Ausnahme der weniger löslichen Talkerde, einen eigenthümlichen, ätzenden Geschmack (Laugengeschmack), und ihre Auflösungen haben, mit Ausnahme des ganz anders, eigenthümlich riechenden flüchtigen Ammoniaks, einen eigenen laugenartigen Geruch. Auf Pflanzen- und Thierstoffe wirken sie zerstörend (ätzend, kaustisch), daher die ältere Benennung *kaustische* Alkalien für die reinen Alkalien. Sie färben gewisse blaue oder rothe Pflanzenfarben (z. B. den Farbstoff von Veilchen, Rothkohl, Rosen) grün, und das durch Säuren geröthete Lackmus blau (*alkalische* Reaction, im Gegensatz zu der *sauren*, S. 35.).

Kein Metall aus dieser Abtheilung kommt gediegen vor; aber Kali, Natron, Kalkerde, Talkerde und Thonerde bilden, in Verbindung mit Säuren, namentlich Kieselsäure, die Hauptmasse der Erdrinde.

Digitized by Google

Bis 1807 hielt man die Alkalien und Erden für einfache Körper; in diesem Jahre aber entdeckte Humphry Davy, daſs Kali und Natron durch den electrischen Strom einer starken voltaischen Säule in Metalle und Sauerstoff zerlegt werden können, woraus alsdann auf die zusammengesetzte Natur auch der übrigen zu dieser Abtheilung gehörigen Körper geschlossen werden konnte.

1. Kalium.

Vorkommen. Als Kali in Verbindung mit mehreren Säuren, vorzüglich mit Kieselsäure; so hauptsächlich in dem allgemein verbreiteten Feldspath und Glimmer. Mit Pflanzensäuren in den Pflanzensäften, daher in der Asche der Pflanzen.

Eigenschaften. Zinnweiſses, stark glänzendes, sehr weiches, geschmeidiges Metall, von 0,865 spec. Gewicht; bei 0° hart und brüchig, und bei + 55° vollkommen flüssig; verdampft in der Rothglühhitze und bildet ein grünes Gas.

In der Luft läuft das Kalium sogleich an und oxydirt sich zu Kali, daher man es unter Steinöl aufzubewahren pflegt. In der Luft geschmolzen, entzündet es sich und verbrennt mit Flamme. Auf Wasser geworfen, entzündet es sich augenblicklich und verbrennt mit rother Flamme; ohne Luftzutritt entwickelt es aus dem Wasser mit groſser Heftigkeit Wasserstoffgas; in beiden Fällen löst sich das entstehende Kali in Wasser auf. Auſserdem entzieht das Kalium bei erhöhter Temperatur, meist unter Feuerentwickelung, den meisten oxydirten Körpern den Sauerstoff, daher verbrennt es, auſser in Sauerstoffgas, auch in allen übrigen sauerstoffhaltigen Gasarten, z. B. im Stickoxydgas, im Kohlensäuregas. Eben so verbrennt es in Chlorgas und entzieht den meisten Chlorverbindungen, unter Feuerentwickelung, das Chlor; ferner in Schwefelwasserstoffgas, in Phosphorwasserstoffgas, in Fluorkieselgas u. s. w., unter Zersetzung dieser Gase und Bildung von Kaliumverbindungen.

Darstellung. *a*) Durch Zersetzung von Kalihydrat vermittelst des electrischen Stroms. *b*) Durch Zersetzung von Kalihydrat mittelst metallischen Eisens in der Weiſsglühhitze.

Digitized by Google

c) Durch Destillation eines Gemenges von kohlensaurem Kali und Kohle (geglühtem Weinstein) in der Weifsglühhitze aus einer Retorte von Schmiedeeisen.

Kali, Kaliumoxyd. — Durch Verbrennung von Kalium in trocknem Sauerstoffgas. Weifsgraue, schmelzbare, harte Masse. Löst sich in Wasser mit äufserst heftiger Erhitzung auf. Besteht aus:

		In 100 Th.
1 Atom Kalium	= 488,856	83,02
1 Atom Sauerstoff	= 100,000	16,98
1 Atom Kali = $\dot{K}$	= 588,856	100,00.

Wegen seiner sehr ausgedehnten Anwendung in den Gewerben, namentlich zum Glasmachen und Seifesieden, wird das Kali aus der Holzasche und überhaupt Pflanzenasche im Grofsen gewonnen. Die Asche, welche aufser anderen, meist unlöslichen Bestandtheilen, auflösliches kohlensaures Kali enthält, wird mit Wasser ausgelaugt, und diese Lauge abgedampft, wodurch eine braune, zerfliefsliche Salzmasse erhalten wird, *rohe Pottasche*. Diese wird alsdann, zur Zerstörung der noch vorhandenen färbenden Stoffe, in eigenen Oefen geglüht (calcinirt), und kommt nun unter dem Namen *Pottasche* in den Handel.

Die Pottasche ist ein, mit anderen Salzen mehr oder weniger verunreinigtes kohlensaures Kali und in dieser Gestalt wird das meiste Kali verbraucht. Sie ist eine feste weifse, häufig auch grünlich oder bläulich gefärbte Masse, zerfliefst in der Luft, und hat einen scharfen alkalischen Geschmack. Durch Auflösen in sehr wenigem Wasser, Abseihen der Kieselerde, Auskrystallisiren der fremden Salze und Eindampfen der übrig bleibenden Auflösung, bereitet man daraus ein reineres kohlensaures Kali.

Aus dem kohlensauren Kali bereitet man das reine Kali, welches man aber auf diesem Wege stets nur als *Kalihydrat* erhalten kann; denn das kohlensaure Kali verliert, selbst in der strengsten Weifsglühhitze, so wenig seine Kohlensäure, wie das Kalihydrat sein Wasser. Zu diesem Endzweck wird 1 Th. reines kohlensaures Kali in wenigstens 10 Th. Wasser aufgelöst, und die Auflösung in einem blanken eisernen oder

Digitized by Google

silbernen Kessel zum Kochen gebracht. Alsdann wird, unter fortfahrendem Kochen, nach und nach in kleinen Antheilen reiner gelöschter Kalk hinzugegeben, welcher dem Kali die Kohlensäure entzieht und sich als unauflöslicher kohlensaurer Kalk absetzt, von dem die geklärte Kalilösung abgelassen wird; zu 1 Th. kohlensaurem Kali ist der gelöschte Kalk von $\frac{1}{2}$ Th. gebranntem Kalk nöthig. Die geklärte Auflösung (kaustische Lauge) wird hierauf in einem blanken eisernen oder silbernen Gefäfs rasch bis zur Trockne eingedampft, und das zurückbleibende Kalihydrat in einem silbernen Tiegel bei Glühhitze geschmolzen.

Das Kalihydrat (Aetzstein, kaustisches Kali) ist weifs, hart, spröde; zerfliefst sehr schnell in der Luft; löst sich in Wasser mit starker Erhitzung auf, ist auch in Alkohol löslich; schmeckt höchst ätzend, und wirkt auf die meisten Pflanzen- und Thierstoffe verändernd oder zerstörend. Seine Auflösung greift das Glas an, und beim Schmelzen in thönernen Gefäfsen löst es dieselben auf. Aus der Luft zieht es, mit dem Wasser, auch sehr rasch die Kohlensäure an. Schmilzt noch unter der Glühhitze, und fliefst wie ein Oel; verdampft in stärkerer Hitze, ohne sein Hydratwasser zu verlieren. Kali und Wasser enthalten darin gleich viel Sauerstoff, d. h. es besteht aus 1 Atom Kali und 1 Atom Wasser (= 16 Procent) $= \dot{K}\ddot{H}$.

Das Kali ist die stärkste Salzbasis und scheidet alle übrigen Basen aus ihren Salzen aus.

Das Kalium hat aufserdem noch ein gelbes *Superoxyd*, das sich in Wasser, unter Entwickelung von Sauerstoffgas, auflöst.

Schwefelkalium. — Kalium und Schwefel zusammengeschmolzen, vereinigen sich unter starker Feuerentwickelung. Nach Umständen können sich beide Stoffe nach mehreren Verhältnissen mit einander vereinigen.

Das niedrigste oder *Einfach*-Schwefelkalium ist eine dunkelrothe, krystallinische, schmelzbare Masse, in Wasser ohne Farbe leicht löslich, zerfliefst schon in der Luft, und entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoffgas, ohne Abscheidung von Schwefel. In der Luft erhitzt, verbrennt es zu

Digitized by Google

schwefelsaurem Kali. Es wird erhalten, indem man neutrales schwefelsaures Kali mit Kohle glüht oder in Wasserstoffgas erhitzt *). In aufgelöster Form erhält man es, indem man eine Lösung von Kalihydrat in zwei gleiche Hälften theilt, die eine vollkommen mit Schwefelwasserstoffgas sättigt und dann die andere zumischt. — Dieses Schwefelkalium ist die stärkste Schwefelbasis, und besteht aus 1 Atom Kalium und 1 At. Schwefel, $=\dot{K}S$.

Schmilzt man gleiche Theile kohlensaures Kali und Schwefel bei gelinder Hitze zusammen, so entsteht, unter Entweichung der Kohlensäure, eine braune, spröde Masse, die ehemals sogenannte *Schwefelleber*. Sie besteht aus einem Gemenge von $\frac{1}{4}$ schwefelsaurem Kali und $\frac{3}{4}$ *Fünffach*-Schwefelkalium, welches fünfmal so viel Schwefel wie das erste enthält, $=KS^5$. Dieses Schwefelkalium riecht und schmeckt nach Schwefelwasserstoff, zerfliefst an der Luft und löst sich mit gelber Farbe in Wasser auf. Säuren entwickeln daraus Schwefelwasserstoffgas, unter gleichzeitiger Fällung von weifsem pulverförmigen Schwefel (Schwefelmilch).

Auf dieselbe Weise bildet sich durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Kalihydrat, und durch Kochen von Schwefel mit kaustischer Kalilauge Schwefelkalium; in letzterem Falle aber bildet sich zugleich nicht schwefelsaures, sondern dithionigsaures Kali. Wird eine Auflösung von Schwefelkalium in Berührung mit der Luft gelassen, so absorbirt sie rasch Sauerstoffgas, und das Schwefelkalium verwandelt sich zuerst in dithionigsaures, zuletzt in schwefelsaures Kali; die höheren Schwefelungsstufen setzen dabei zugleich Schwefel ab.

Selenkalium ist in Wasser mit rother Farbe löslich. An der Luft setzt die Lösung alles Selen als röthlich-schwarzes Pulver ab; mit Säuren entwickelt sie Selenwasserstoff.

*) Glüht man schwefelsaures Kali mit viel mehr Kohle als zu seiner Reduction erforderlich ist, z. B. 2 Th. Salz mit 1 Th. Kienrufs, so bekommt man ein Schwefelkalium, welches, in Folge seines höchst fein zertheilten Zustandes und durch die zwischengelagerten Kohlentheilchen, sich von selbst an der Luft entzündet. Diese Masse heifst *Pyrophor*.


Digitized by Google

Tellurkalium wird von Wasser mit tief purpurrother Farbe gelöst. An der Luft setzt die Lösung rasch alles Tellur als graues Pulver ab; mit Säuren entwickelt sie Tellurwasserstoffgas.

Phosphorkalium. Phosphor und Kalium, bei Ausschlufs der Luft zusammengeschmolzen, vereinigen sich mit Feuerentwickelung zu einer braunen Masse, die in Wasser Phosphorwasserstoffgas entwickelt.

Arsenikkalium. Kalium und Arsenik vereinigen sich unter starker Feuererscheinung. Die Verbindung ist braun und entwickelt mit Wasser Arsenikwasserstoffgas unter Abscheidung von Arsenik.

Antimonkalium entsteht unter Feuererscheinung. Es wird auch gebildet durch Zusammenschmelzen von Antimon mit Kohle und kohlensaurem Kali. Metallglänzend. Entwickelt in Wasser reines Wasserstoffgas unter Abscheidung des Antimons.

Salze.

Die Kaliumsalze sind daran erkennbar, dafs in ihrer Auflösung eine concentrirte Auflösung von Weinsäure oder Ueberchlorsäure einen weifsen, krystallinischen, und eine Chlorplatin-Lösung einen gelben Niederschlag (von zweifach-weinsaurem oder überchlorsaurem Kali oder Chlorplatinkalium) bewirkt.

Chlorkalium, K€l. — Krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Würfeln; schmeckt wie Kochsalz, ist in Wasser leicht löslich, schmilzt in der Glühhitze. Entsteht bei der von selbst erfolgenden Entzündung von Kalium in Chlorgas; ferner durch Auflösen von kohlensaurem Kali in Salzsäure, oder Glühen desselben in Chlorgas. Wird auch bei mehreren technischen Operationen als Nebenproduct gewonnen.

Brom-, *Jod-* und *Fluor-Kalium* krystallisiren alle in Würfeln, verhalten sich ähnlich dem vorhergehenden, und werden auf gleiche Weise gebildet. Das Jodkalium erhält man am besten durch Fällung einer Lösung von Eisenjodür mit kohlensaurem Kali. *Fluorkieselkalium*, $3KF + 2SiF^3$, bildet ein weifses, fast unlösliches Pulver, und scheidet sich

Digitized by Google

als ein durchscheinender unkrystallinischer, farbenspielender Niederschlag ab, wenn man Fluorkieselwasserstoffsäure mit Kali sättigt. Dient zur Darstellung des Kiesels mittelst Kaliums.

Cyankalium, $K\,Cy$. Entsteht durch Verbrennen von Kalium in Cyangas; unrein durch Glühen von Pottasche mit thierischen Substanzen. Wird am vortheilhaftesten erhalten durch Schmelzen eines innigen Gemenges von 8 Th. wasserfreiem Kaliumeisencyanür, 3 Th. geglühtem Weinstein und 1 Th. Kohlenpulver, oder durch Sättigung einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol mit Cyanwasserstoffsäure. — Farblos, in Würfeln krystallisirend, leicht schmelzbar; reagirt alkalisch, schmeckt und riecht nach Blausäure, sehr giftig. An der Luft oder mit Bleioxyd geschmolzen, verwandelt es sich in cyansaures Kali, unter Reduction des Bleis. In Wasser leicht löslich; durch Kochen dieser Auflösung wird es in Ammoniak und ameisensaures Kali verwandelt.

Rhodankalium, $K + C^2 N S^2$, entsteht durch Erwärmen einer Auflösung von Cyankalium mit Schwefelblumen. Am zweckmäfsigsten erhält man es durch Zusammenschmelzen von 46 Th. wasserfreiem Kaliumeisencyanür, 17 Th. kohlensaurem Kali und 32 Th. Schwefel. Aus der Masse wird es mit heifsem Alkohol ausgezogen. Grofse, farblose Prismen, in Wasser unter starker Kälteerzeugung löslich. Leicht schmelzbar.

Schwefelsaures Kali. Das *neutrale*, $\dot{K}\dddot{S}$, krystallisirt in harten, schwerlöslichen, bitterlich schmeckenden Krystallen ohne Wasser. Nebenproduct von der Bereitung der Salpetersäure und Schwefelsäure. Das *saure* oder *zweifach*-schwefelsaure Kali, $\dot{K}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$, krystallisirt ebenfalls, schmeckt sauer, ist leicht löslich, leicht schmelzbar und verliert dabei sein Wasser und bei anhaltender Glühhitze seine überschüssige Säure. Es wird durch Zusammenschmelzen des neutralen mit seinem halben Gewicht Schwefelsäure, oder als Nebenproduct bei der Bereitung der Salpetersäure erhalten.

Selensaures Kali, $\dot{K}\dddot{Se}$, krystallisirt in derselben Form wie das schwefelsaure.

Digitized by Google

Phosphorsaures Kali, $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 2\dot{\bar{H}}$, bildet grofse, leicht lösliche Krystalle.

Arseniksaures Kali, $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + 2\dot{\bar{H}}$, bildet grofse, luftbeständige, leicht lösliche Krystalle, von derselben Form wie das phosphorsaure Salz. Wird am besten erhalten durch Schmelzen von arseniger Säure mit dem gleichen Gewicht salpetersauren Kali's.

Antimonsaures Kali, entsteht durch Erhitzen von Antimon mit Salpeter, wobei sich ersteres unter Feuererscheinung oxydirt. Kochendes Wasser zieht aus der Masse neutrales Salz aus, welches nur schwer krystallisirt. Der im Wasser unlösliche weifse Rückstand ist $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Sb}^2$.

Salpetersaures Kali, Salpeter, $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$. — Säulenförmige, gestreifte, inwendig gewöhnlich hohle Krystalle, von kühlendem, scharf salzigem Geschmack; 100 Th. Wasser von 0° lösen 13 Th., und von 97° 236 Th. Salpeter auf. Schmilzt in der Glühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einer undurchsichtigen krystallinischen Masse. Entwickelt in stärkerer Hitze Sauerstoffgas und verwandelt sich in salpetrigsaures Kali. Veranlafst in der Glühhitze mit Kohle, Schwefel, Phosphor, Eisen, Zink heftige Verbrennung (Verpuffung). — Der Salpeter wird in sehr grofser Menge verbraucht, namentlich zum Schiefspulver und bei der Gewinnung der Schwefelsäure und Salpetersäure. Er wird daher im Grofsen gewonnen, zum Theil aus dem, welcher an manchen Orten aus der Erde auswittert (Ungarn), oder durch Auslaugen eines in mehreren Ländern vorkommenden eigenen Kalksteins (in den Salpetergrotten, z. B. in Apulien, auf Ceylon), am allgemeinsten aber aus der künstlich zubereiteten, sogenannten Salpetererde, einem Gemenge von kali- und kalkhaltiger Erde mit verwesenden stickstoffhaltigen Pflanzen- und Thierstoffen, die, in Haufen aufgeschüttet und stets angefeuchtet, jahrelang der Luft ausgesetzt, und alsdann mit Wasser ausgelaugt wird. Aus den Laugen wird zuerst der noch braune rohe Salpeter, und aus diesem durch Umkrystallisiren der reine Salpeter gewonnen. — Das *Schiefspulver* ist ein inniges Gemenge von 76 Th. Salpeter, 11 Th. Schwefel und 13 Th. Kohle, welche Verhältnisse sich aber für verschiedene Pulversorten ändern.

Digitized by Google

Chlorsaures Kali, $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}$. — Bildet gewöhnlich perlmutterglänzende Krystallblättchen, schmeckt salpeterartig, ist in kaltem Wasser schwerlöslich, schmilzt bei gelinder Hitze ohne Zersetzung, zersetzt sich bei stärkerer in Sauerstoffgas, Chlorkalium und überchlorsaures Kali, und verwandelt sich zuletzt ganz in Chlorkalium; detonirt, mit brennbaren Körpern (Schwefel, Phosphor) gemengt, schon durch Stofs oder Reiben mit heftigem Knall und Feuer. Wird erhalten, indem man eine Auflösung von kaustischem Kali oder vortheilhafter ein inniges Gemenge von = Atomgewichten $\dot{K}\ddot{C}$ und Kalkhydrat mit Chlorgas sättigt (vergl. S. 53.); dient zur Verfertigung der Zündhölzchen.

Ueberchlorsaures Kali, $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}$, bildet kleine, höchst schwerlösliche Krystalle. Bildung s. S. 53.

Jodsaures Kali, $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{I}$. Sehr kleine, schwerlösliche Krystalle. Scheidet sich als weifses Pulver ab bei der Auflösung von Jod in concentrirter Kalilauge.

Kohlensaures Kali. Das *neutrale*, $\dot{K}\ddot{C}$, ist gewöhnlich eine weifse, unkrystallisirte, stark alkalisch schmeckende und reagirende Masse; zerfliefst schnell in der Luft, schmilzt in starker Glühhitze. Bildet im unreinen Zustande die Pottasche. Aufser aus dieser, kann es auch durch Glühen von Weinstein (weinsaurem Kali) und Auslaugen der verkohlten Masse erhalten werden. Das *saure* oder *zweifach*-kohlensaure Kali, $\dot{K}\ddot{C} + \dot{H}\ddot{C}$, krystallisirt in durchsichtigen, nicht zerfliefslichen Krystallen; es verliert in der Hitze, nebst dem Krystallwasser, die Hälfte der Säure. Durch Kochen seiner Auflösung verliert es nur $\frac{1}{4}$ seiner Kohlensäure und verwandelt sich in *anderthalb*-kohlensaures Kali, $\dot{K}^2\ddot{C}^3$. — Wird erhalten, wenn man feuchte Pottasche oder verkohlten Weinstein sich mit Kohlensäuregas sättigen läfst, z. B. über gährender Branntweinmaische.

Oxalsaures Kali. Das saure oxalsaure Kali, $\dot{K}\dddot{C} + \dot{H}\dddot{C} + 2\dot{H}$, ist unter dem Namen *Kleesalz* bekannt und wird aus dem Safte des Sauerklee's (Oxalis acetosella) gewonnen. Es bildet weifse, schwerlösliche, sauer schmeckende Kry-

Digitized by Google

Krystalle. Durch Sättigung desselben mit kohlensaurem Kali erhält man das ebenfalls krystallisirende, leicht lösliche neutrale.

Kieselsaures Kali macht einen Bestandtheil vieler Mineralien aus, so z. B. vom Feldspath. Kieselsäure (gepulverter Quarz) mit kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen, treibt die Kohlensäure aus, unter Bildung von kieselsaurem Kali, wovon es mehrere gibt, theils auflöslich in Wasser und durch Säuren, unter Abscheidung gallertartiger Kieselsäure, zersetzbar, theils unauflöslich, wie es namentlich im *Glas* enthalten ist (s. S. 103. kieselsaures Natron). Durch Zusammenschmelzen von 10 Th. kohlensaurem Kali, 15 Th. feinem Quarzpulver und 1 Th. Kohlenpulver erhält man das sogenannte *Wasserglas*, eine in Wasser lösliche Glasmasse, deren Auflösung auf Holz, Tapeten u. s. w. zu einem glasigen, vor Feuer schützenden Firnifs eintrocknet, und daher auch in dieser Absicht angewendet wird.

Cyansaures Kali, $\dot{K}\dot{\mathrm{Cy}}$. Krystallisirt in farblosen, dem chlorsauren Kali ähnlichen Schuppen, von salpeterartigem Geschmack. Ohne Zersetzung schmelzbar. In Wasser leicht löslich. Die Auflösung verwandelt sich bald, besonders beim Erhitzen, in zweifach-kohlensaures Kali und Ammoniak, welches verdunstet. Darstellung siehe S. 63.

Kalium-Sulfhydrat (Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium), $KS + \mathrm{H}S$ oder $\acute{K}\acute{\mathrm{H}}$, bildet grofse, farblose, in der Luft zerfliefsliche, scharf alkalisch schmeckende Krystalle, worin Basis und Säure gleichviel Schwefel enthalten. Wird erhalten durch Sättigung von Kalihydrat mit Schwefelwasserstoffgas, oder durch Glühen von Schwefelkalium oder kohlensaurem Kali in Schwefelwasserstoffgas.

Durch Auflösung der Sulfide von Kohlenstoff, Arsenik und Antimon in einer Lösung von Schwefelkalium werden die Kalium-Schwefelsalze dieser Sulfide gebildet. Sie sind schwer oder gar nicht krystallisirbar.

Wird amorphes antimoniges Sulfid mit einer Lösung von Schwefelkalium übergossen, so ändert es seine rothe Farbe in eine braune um, indem es Schwefelkalium aufnimmt. Eine ähnliche braune Verbindung, gemengt mit An-

Digitized by Google

timonoxyd, wird erhalten durch Auflösen von gepulvertem schwarzen Schwefelantimon in einer siedenden Lösung von kohlensaurem Kali, bei deren Erkalten es sich absetzt. Dieses Präparat wird in der Pharmacie *Kermes minerale* genannt.

Legirungen des Kaliums. Das Kalium vereinigt sich mit den meisten Metallen. Im Allgemeinen entwickeln diese Legirungen in Wasser Wasserstoffgas, unter Oxydation des Kaliums und Zurücklassung des anderen Metalles.

2. Natrium.

Vorkommen. Als Natron mit Kieselsäure in vielen Mineralien, ferner im natürlichen kohlensauren, schwefelsauren, salpetersauren und borsauren Natron; in der gröfsten Menge als Chlornatrium (Steinsalz, Seesalz, Kochsalz).

Eigenschaften. Im Allgemeinen die des Kaliums; spec. Gewicht 0,972. Oxydirt sich etwas weniger leicht als das Kalium; entzündet sich nicht auf kaltem Wasser, oxydirt sich aber, darauf herumschwimmend, mit grofser Heftigkeit und Wasserstoffgas-Entwickelung. Auf heifsem entzündet es sich.

Darstellung. Wie die des Kaliums.

Natron. Eigenschaften und Bildung, wie beim Kali; besteht aus 1 Atom Metall und 1 Atom Sauerstoff, $=\dot{N}a$, und enthält 25,65 Proc. Sauerstoff.

Das Natron wird in den Gewerben in gleicher Menge, und im Ganzen zu denselben Endzwecken, wie das Kali, gebraucht; es wird daher auf mehrfache Art im Grofsen, und zwar stets als kohlensaures Natron, gewonnen.

a) In mehreren Ländern wittert in manchen Gegenden kohlensaures Natron in so grofser Menge aus der Erde aus, dafs es zum Gebrauch gesammelt und gereinigt werden kann.

b) In anderen Ländern wird es durch Verbrennung gewisser, an dem Meeresstrande wachsender und cultivirter Pflanzen (besonders Salsola- und Salicornia-Arten) gewonnen; die zurückbleibende Asche ist geschmolzen und bildet

Digitized by Google

graue, steinartige Massen, bekannt im Handel unter dem Namen *Soda* (Arten davon: Barille, Varec, Kelp u. s. w.). Sie enthält als wesentlichen Bestandtheil kohlensaures Natron.

c) Das meiste Natron wird jetzt aus schwefelsaurem Natron (Glaubersalz) gewonnen, welches zu diesem Endzwecke aus Kochsalz und Schwefelsäure dargestellt, und wobei Salzsäure als Nebenproduct gewonnen wird. Das wasserfreie Glaubersalz wird mit gleichen Theilen gepulvertem kohlensauren Kalk (Kreide) und $\frac{3}{5}$ Kohlenpulver genau gemengt und in einem Calcinirofen so lange geglüht, bis die Masse dickflüssig, teigartig geworden ist, worauf sie aus dem Ofen genommen wird (*künstliche rohe Soda*). Sie besteht nun aus einem Gemenge von Schwefelcalcium und kohlensaurem Natron, welches letztere daraus durch Auslaugen mit Wasser und Krystallisiren gewonnen wird.

Das *Natronhydrat*, kaustische Natron, wird aus dem krystallisirten kohlensauren Natron erhalten, wenn man dieses in der 8fachen Gewichtsmenge Wassers auflöst und in einem verschliefsbaren Gefäfs mit 1 Th. Kalkhydrat unter öfterem Umschütteln mehrere Stunden lang in Berührung läfst. Es unterscheidet sich in seinem ganzen Verhalten so wenig vom Kalihydrat, dafs fast alles von diesem Gesagte auch von jenem gilt. Es zerfliefst nicht an der Luft, sondern wird nur feucht uud verwandelt sich dann bald in trocknes kohlensaures Salz. Es enthält 22,5 Procent oder 1 At. Wasser, welches nicht durch Weifsglühhitze auszutreiben ist.

Zum *Schwefel*, *Phosphor* u. s. w. verhält sich das Natrium wie das Kalium.

Salze.

Sehr ähnlich den Kaliumsalzen; viele enthalten viel Krystallwasser und verwittern. Mit Fluorkieselwasserstoffsäure geben sie einen durchscheinenden Niederschlag von Fluorkieselnatrium, der unter dem Microscop aus Krystallen bestehend erscheint, während der entsprechende Niederschlag von Kaliumsalzen ganz amorph ist. Von diesen unterscheiden sie sich ferner dadurch, dafs sie mit antimonsaurem Kali

Digitized by Google

einen krystallinischen Niederschlag von antimonsaurem Natron geben.

Chlornatrium, Steinsalz, Kochsalz, Seesalz, $\text{Na}\,\text{Cl}$. Krystallisirt in Würfeln, häufig pyramidenförmig zusammengefügt; durchsichtig oder durchscheinend; von rein salzigem Geschmack; verknistert heftig beim Erhitzen, schmilzt in der Glühhitze und verdampft, erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. In heifsem Wasser kaum löslicher als in kaltem. Die gesättigte Auflösung enthält 27 Procent Salz. Unter 0° krystallisirt es daraus in 6seitigen Tafeln mit 4 oder 6 At. Krystallwasser, welches sich über 0° wieder davon trennt, unter Zurücklassung von würfelförmigem wasserfreien Salz. Besteht in 100 Th. aus 39,5 Th. Natrium und 60,5 Th. Chlor. — Das Chlornatrium wird, wegen seines grofsen Verbrauchs, in aufserordentlicher Menge gewonnen: *a*) bergmännisch als Steinsalz; *b*) durch Abdampfen seiner als Salzquellen (Salzsoolen) natürlich vorkommenden Auflösung; *c*) durch Verdunsten des Meerwassers in der Sonnenwärme.

Brom-, ***Jod-*** und ***Fluor-Natrium*** krystallisiren ebenfalls in Würfeln, und haben auch sonst mit dem Kochsalz grofse Aehnlichkeit.

Schwefelsaures Natron, Glaubersalz, $\dot{\text{Na}}\dddot{\text{S}} + 10\dot{\text{H}}$. Grofse, klare, in der Luft verwitternde Krystalle, von kühlendem, bitterlich-salzigem Geschmack; 100 Th. Wasser von 0° lösen 12 Th., von 18° 48 Th., von 33°, wo das Maximum der Löslichkeit ist, 322 Th. Glaubersalz auf. Die 10 Atome Krystallwasser machen 55,76 Procent aus, das es beim Verwittern verliert. Schmilzt leicht beim Erwärmen in seinem Krystallwasser. Findet sich in vielen Mineralwassern; wird im Grofsen aus Kochsalz und Schwefelsäure, und als Nebenproduct aus der Mutterlauge der Salinen, bei der Salmiakgewinnung und mehreren anderen Prozessen gewonnen; dient zur Fabrication der künstlichen Soda und des Glases; ist auch als Arzneimittel wichtig. — Aus einer gesättigten Auflösung bei + 40° krystallisirend, schiefst es in wasserfreiem Zustande mit anderer Krystallform an. Wird eine bei 33° gesättigte Lösung zum Sieden erhitzt, so schei-

Digitized by Google

det sich eine Menge Salz in wasserfreiem Zustande als ein Salzpulver ab. Auch bildet es ein saures Salz. Wasserfreies schwefelsaures Natron mit schwefelsaurem Kali zu gleichen Atomgewichten zusammengeschmolzen, gibt nach dem Erstarren eine glasige, amorphe Masse. Aus ihrer siedendheifs gesättigten Lösung in Wasser setzt sich unter lebhafter Lichtentwickelung ein krystallisirtes Doppelsalz ab, welches beim Umkrystallisiren die Lichtentwickelung nicht wieder zeigt.

Dithionsaures Natron, $\dot{Na}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{S} + 2\dot{H}$, krystallisirt in grofsen, luftbeständigen Prismen. Man erhält es durch Zersetzung einer Auflösung von unterschwefelsaurem Manganoxydul (s. S. 40.) mit einer Auflösung von Schwefelnatrium oder kohlensaurem Natron.

Dithionigsaures Natron, $\dot{Na}\ddot{S}$, bildet grofse, leicht lösliche Krystalle. Es entsteht, wenn man eine concentrirte Lösung von Schwefelnatrium sich an der Luft oxydiren läfst, oder wenn man in Aetznatronlauge Schwefel bis zur Sättigung auflöst, und diese Auflösung alsdann mit schwefligsaurem Gas sättigt.

Salpetersaures Natron, $\dot{Na}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, krystallisirt in rhomboëdrischen Krystallen; verhält sich im Ganzen wie Salpeter, und wird wie dieser gebraucht. Findet sich natürlich in einem unerschöpflichen Lager in Peru.

Unterchlorigsaures Natron, $\dot{Na}\dot{Cl}$, entsteht durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von kohlensaurem Natron. Die Flüssigkeit enthält nachher zugleich Chlornatrium und zweifach-kohlensaures Natron. Dient zur Zerstörung fauler Gerüche und Ansteckungsstoffe.

Phosphorsaures Natron. 1) ^{c}*Phosphorsaures Natron*, $(\dot{Na}^2\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}) + 24\dot{H}$. Ist im Harn enthalten. Wird durch Sättigung der aus den Knochen gewonnenen Phosphorsäure mit kohlensaurem Natron bereitet. Bildet grofse, klare, leicht verwitternde Krystalle; reagirt alkalisch. Enthält 64,15 Procent oder 25 Atome Wasser, wovon es, bei Temperaturen unter 100° erwärmt, 24 Atome verliert; das 25ste geht erst beim Glühen weg und gehört zur Basis. Mit neutralen Silbersalzen bildet es einen Niederschlag von gelbem

Digitized by Google

$\dot{A}g^3\overset{\therefore}{\bar{P}}$. — Läſst man das Salz bei + 31° krystallisiren, so nimmt es nur 17 Atome Wasser auf, wovon 16 unter 100° weggehen, das 17te erst beim Glühen.

Wird diesem Salz noch eben so viel Phosphorsäure, als es schon enthält, zugesetzt und abgedampft, so krystallisirt das Salz ($\dot{N}a\dot{\bar{H}}^2\overset{\therefore}{\bar{P}}$) + 2$\dot{\bar{H}}$. Es enthält im Ganzen 26 Procent Wasser, wovon bei einer gewissen Temperatur die Hälfte weggeht. Die anderen 2 Atome, die zur Basis gehören, gehen erst bei stärkerem Erhitzen weg. Erwärmt man es bis zu 200°, so verliert es 3 Atome Wasser, und ist dann ($\dot{N}a\dot{\bar{H}}$) + $\overset{\therefore}{\bar{P}}$, welches in Wasser sehr löslich und nicht krystallisirbar ist. Es gibt dieselben Niederschläge, wie das [b]phosphorsaure Natron. 2) Erhitzt man dieses Salz bis fast zum Glühen, so wird es zu [a]*phosphorsaurem Natron*, $\dot{N}a\overset{\therefore}{\bar{P}}$. Dieses ist eine in Wasser unlösliche Salzmasse. Erhitzt man aber das Salz bis zum Schmelzen, so erhält man es in auflöslichem Zustand, und selbst an der Luft zerflieſsend.

3) [b]*Phosphorsaures Natron*, $\dot{N}a^2\overset{\therefore}{\bar{P}}$, entsteht durch Glühen des verwitterten $\dot{N}a^2\dot{\bar{H}}$ + $\overset{\therefore}{\bar{P}}$, welches dann nach dem Wiederauflösen und Krystallisiren ein ganz anderes Salz geworden ist. Es enthält nun 40,7 Procent oder 10 Atome Krystallwasser, und verwittert nicht in der Luft. Mit neutralen Silbersalzen bildet es einen weiſsen Niederschlag von $\dot{A}g^2\overset{\therefore}{\bar{P}}$.

Arseniksaures Natron. Die Arseniksäure bildet mit dem Natron ganz ähnlich zusammengesetzte krystallisirbare Salze, wie die Phosphorsäure. Die entsprechenden Salze sind isomorph.

Kohlensaures Natron. Das *neutrale* $\dot{N}a\ddot{C}$ + 10$\dot{\bar{H}}$ (aus der Soda) bildet groſse, in der Luft leicht verwitternde Krystalle, mit 10 Atomen oder 63 Procent Krystallwasser, in welchem es beim Erwärmen leicht schmilzt; kann auch in mehreren anderen Verhältnissen mit Wasser krystallisiren; schmeckt und reagirt alkalisch, in Wasser leicht löslich. Wittert nicht selten aus Mauern aus. Das *zweifach*-kohlensaure Natron, $\dot{N}a\ddot{C}^2$ + $\dot{\bar{H}}$, welches in kleinen, viel we-

Digitized by Google

niger leichtlöslichen Krystallen anschiefst, wird auf ähnliche Weise wie das entsprechende Kalisalz erhalten. Ist in den alkalischen Mineralwassern enthalten, namentlich in bedeutender Menge im Carlsbader. *Anderthalb*-kohlensaures Natron, $\dot{N}a^2\ddot{C}^3 + 4\dot{H}$, entsteht durch Kochen der Auflösung des zweifach-kohlensauren. Krystallisirbar, leichter löslich als das vorhergehende. Findet sich natürlich in Ungarn, Aegypten, und heifst im Handel *Trona*.

Borsaures Natron, *zweifach*, $\dot{N}a\dddot{B}^2 + 10\dot{H}$, (Borax). Klare, harte, schwerlösliche Krystalle; schmeckt und reagirt schwach alkalisch; bläht sich beim Erhitzen stark auf, unter Verlust seines Krystallwassers; schmilzt in der Glühhitze zu einem klaren Glas. Wird beim Löthen der Metalle, bei der Glasfabrication, als Flufs bei Metallreductionen, und zur Darstellung der Borsäure gebraucht. Kommt unter dem Namen *Tinkal,* mit einer seifenartigen Substanz überzogen, aus Tibet. Zum Theil wird er auch aus der natürlichen Borsäure und kohlensaurem Natron gemacht. Das *neutrale* borsaure Natron, $\dot{N}a\dddot{B}$, erhält man durch heftiges Glühen eines innigen Gemenges von 1 Atomgewicht Borax mit 1 Atomgewicht kohlensaurem Natron. Das Salz ist sehr schwer schmelzbar, in Wasser leicht löslich, krystallisirbar. Es zieht Kohlensäure aus der Luft an, und verwandelt sich in Borax und kohlensaures Natron.

Kieselsaures Natron. Wie kieselsanres *Kali.* Das *Glas* ist ein amorphes zusammengeschmolzenes Gemenge im Wesentlichen von kieselsaurem Alkali mit kieselsaurer Kalkerde und häufig auch kieselsaurem Bleioxyd. Das Alkali ist entweder Kali oder Natron, oder beide zugleich. Auch die quantitativen Verhältnisse sind in den verschiedenen Glassorten sehr ungleich, wie folgende Beispiele zeigen:

Digitized by Google

Zusammensetzung verschiedener Glassorten:

Bestandtheile.	Weifses böhmisch.	Weifses französ.	Bouteil-lenglas.	Krystall-glas.	Flint-glas.
Kieselsäure	76	72	60	52	45
Kali	15	—	3	9	11
Natron	—	17,5	—	—	—
Kalkerde	8	7	18	—	—
Talkerde	—	—	7	—	—
Thonerde	1	2,5	7	1	—
Eisenoxyd	—	—	4,5	1	—
Manganoxyd	—	1	0,5		
Bleioxyd	—	—	—	37	44

Die Haupt-Materialien zur Glasfabrication sind: *a*) Sand oder Quarz, *b*) Pottasche (zu den geringeren Sorten auch Holzasche), oder *c*) Soda (auch Glaubersalz), und *d*) Kalk. Diese Substanzen werden in bestimmten, durch die Erfahrung gefundenen Verhältnissen mit einander gemengt, und diese Masse (der *Glassatz*) gewöhnlich zuvor eine Zeit lang, ohne zu schmelzen, geglüht (das *Fritten*). Die so vorbereitete Masse (die *Fritte*) wird hierauf noch glühend in die schon glühenden Häfen im Glasofen eingetragen, und nun durch anhaltendes starkes Feuer zu Glas geschmolzen. Im geschmolzenen Zustande hat das Glas eine eigenthümliche, dickflüssige, zähe Beschaffenheit, wovon seine Formbarkeit durch Blasen abhängt. Die meisten Glas-Gegenstände werden geblasen, andere werden gegossen (Hohlglas, Tafelglas und gegossenes Glas). Alle fertigen Gegenstände müssen, um nicht nachher bei Temperaturwechsel leicht zu springen, sehr langsam abgekühlt werden, und kommen zu diesem Endzwecke noch glühend in den dunkel glühenden Kühlofen, mit dem man sie erkalten läfst. Bei der Verfertigung des Bleiglases (Flintglas, Krystallglas) wird dem Glassatz noch eine gewisse Menge Mennige (rothes Bleioxyd) zugesetzt. Zum Bouteillenglas wird gewöhnliche Holzasche und selbst ausgelaugte Asche genommen. Bei der Verfertigung des weifsen Glases wird meist eine kleine Menge

Digitized by Google

Braunstein (Mangansuperoxyd) zugesetzt, welcher durch Entwickelung von Sauerstoffgas die Entfärbung des Glases bewirkt; zu demselben Endzweck auch etwas Salpeter.

Das Glas ist von verschiedener Schmelzbarkeit; das bleihaltige ist das leichtflüssigste. Die gefärbten Glasarten werden durch Zusatz von färbenden Metalloxyden hervorgebracht, z. B. rothes durch Goldpurpur oder Kupferoxydul, blaues durch Kobaltoxyd, grünes durch Kupferoxyd, weiſses durch Zinnoxyd u. s. w. Das Milchglas wird durch Zusatz von gebrannten Knochen erhalten. Die Masse zu den künstlichen Edelsteinen (Glasflüssen) ist ein, durch ein Metalloxyd gefärbtes, leicht schmelzbares reines Bleiglas. Das Email ist ebenfalls ein bleihaltiges, gewöhnlich durch Zinnoxyd weiſs und undurchsichtig gemachtes Glas.

Natrium-Sulfarseniat, $\overset{\prime}{Na}^{3}\overset{\prime\prime\prime}{\overset{\prime\prime}{As}} + 15\dot{H}$, entsteht, wenn 15 Th. Auripigment mit 20 Th. kohlensaurem Natron, 6 Th. Schwefel und 3 Th. Kohle zusammengeschmolzen, die Masse nachher in Wasser aufgelöst, mit 4 Th. Schwefel erhitzt, filtrirt und die Lösung mit einer Schicht Alkohol übergossen hingestellt wird. Es bildet blaſsgelbe, sehr glänzende, luftbeständige Krystalle. Aus seiner Lösung fällen Säuren, unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung, blaſsgelbes Arseniksulfid.

Natrium-Sulfantimoniat, $\overset{\prime}{Na}^{3}\overset{\prime\prime\prime}{\overset{\prime\prime}{Sb}} + 18\dot{H}$, krystallisirt in groſsen, gelben Tetraëdern, ist in Wasser leicht löslich und nach Verlust des Wassers ohne Zersetzung in Glühhitze schmelzbar. Aus seiner Lösung fällen Säuren, unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung, orangefarbenes Antimonsulfid (Sulphur auratum), welches auf diese Weise bereitet wird. Man erhält dieses Salz durch Zusammenschmelzen von 8 Th. wasserfreiem schwefelsauren Natron, 4 Th. schwarzem Schwefelantimon und 1 Th. Kohlenpulver, Auflösen der Masse in Wasser, und Kochen der Lösung mit 1 Th. Schwefel, bis dieser sich aufgelöst hat. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich das Salz in Krystallen ab. An der Luft wird es allmählig zersetzt.

Digitized by Google

3. Lithium.

Vorkommen. Bis jetzt sehr selten, als Lithion, nur in einigen seltneren Mineralien; mit Kieselsäure vorzüglich im Petalit (2,7 Procent), im Spodumen (4 Procent), mit Phosphorsäure im Triphyllin (3,4 Procent).

Das Lithium ist kaum bekannt; scheint sich ähnlich zu verhalten, wie die vorhergehenden Metalle.

Das *Lithion*, 1817 von Arfvedson entdeckt, verhält sich als Hydrat ähnlich dem Kalihydrat, wird aber an der Luft nicht feucht und ist in Wasser schwer löslich. Beim Schmelzen in Platingefäfsen greift es dieselben sehr stark an, was als Kennzeichen für dieses Alkali dienen kann. Das *kohlensaure* Lithion bedarf 100 Th. Wasser zur Auflösung. Das *phosphorsaure* Lithion wird als ein weifses Pulver niedergeschlagen. Mit phosphorsaurem Natron bildet es ein kaum lösliches Doppelsalz, dessen Schwerlöslichkeit man zur Unterscheidung und Trennung des Lithions von anderen Alkalien benutzt. Das *Chlorlithium* krystallisirt in Würfeln und ist höchst zerfliefslich.

4. Ammonium.

Das Ammonium ist kein einfacher Stoff, sondern ist aus Stickstoff und Wasserstoff zusammengesetzt; auch kennt man es noch nicht im ungebundenen Zustand, man mufs es aber in Verbindungen existirend annehmen und für einen metallartigen Körper halten, weil es die Eigenschaft hat, mit Quecksilber ein festes Amalgam zu geben und mit den meisten Metalloïden Verbindungen einzugehen, die denen der Alkali-Metalle vollkommen analog sind. Jenes Amalgam entsteht, wenn man den —Poldraht einer electrischen Säule in Quecksilber, welches unter flüssigem Ammoniak liegt, und den + Poldraht der Säule in das Ammoniak leitet, oder wenn man Natrium-Amalgam in eine concentrirte Lösung von Salmiak (Chlorammonium) legt. Dieses Amalgam zersetzt sich aufser dem electrischen Kreise sogleich in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoffgas, und zwar in solchem Verhältnisse, dafs man das Ammonium als aus 1 Volumen Stickgas und 4 Volumen Wasserstoffgas zusam-


Digitized by Google

mengesetzt betrachten kann $= NH^4$. 1 Volumen Stickgas und 3 Volumen Wasserstoffgas dagegen bilden das sogenannte flüchtige Alkali, das *Ammoniak* $= NH^3$. Dieses erlangt seine basischen Eigenschaften erst dadurch, daſs es sich in Berührung mit Wasser, Wasserstoffsäuren oder wasserhaltigen Sauerstoffsäuren in Ammonium verwandelt, welches dann mit dem Sauerstoff des Wassers oder dem Radical der Wasserstoffsäure in Verbindung tritt.

Ammoniak.

Eigenschaften. Farbloses Gas, von sehr heftigem, eigenthümlichem Geruch; von 0,59 spec. Gewicht; durch starke Abkühlung oder einen Druck von 6½ Atmosphäre bei $+10°$ zu einer farblosen, dünnen Flüssigkeit condensirbar, die bei $-80°$ krystallinisch erstarrt. Reagirt und schmeckt scharf alkalisch; bildet in Berührung mit sauren Gasen dicke, weiſse Nebel. Durch eine mit Metalldraht gefüllte glühende Röhre geleitet, wird es zersetzt, verdoppelt dabei seinen Umfang, und wird in ein Gemenge von 3 Maaſs Wasserstoffgas und 1 Maaſs Stickgas verwandelt. Das Ammoniakgas besteht demnach aus:

	Volumen.	Spec. Gew.	Aequiv.	
Stickstoff	1	0,9760	1	= 82,544
Wasserstoff	3	0,2064	3	= 17,456
Verdichtet zu 2 Ammoniakgas		0,5912	1 NH^3	= 212,50.

In der Luft ist es nur schwer verbrennbar; mit reinem Sauerstoffgas gemengt, läſst es sich durch den electrischen Funken entzünden, und verbrennt zu Wasser und Stickgas. Platinschwamm, in dem Gasgemenge erhitzt, erzeugt Salpetersäure und Wasser. Manche Metalloxyde, in Ammoniakgas schwach erhitzt, bilden damit Wasser und Stickstoffmetalle. — Mit Chlorgas entzündet sich das Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur und gibt Stickgas und Salmiak (Chlor-Ammonium). Chlorgas, durch wäſsriges Ammoniak geleitet, zersetzt dasselbe mit Heftigkeit, ebenfalls unter Bildung von Salmiak und Stickgas, welches mit Aufbrausen weggeht. Chlorgas mit der Lösung eines Ammoniaksalzes

Digitized by Google

in Berührung, bildet Chlorstickstoff. Jod wird von wäfsrigem Ammoniak in Jodstickstoff verwandelt (S. 23.).

Bildung und Darstellung. Das Ammoniak läfst sich nicht durch unmittelbare Vereinigung seiner Elemente hervorbringen. Es kann aber unter vielerlei Umständen aus Stickstoff-Verbindungen gebildet werden. Es entsteht z. B., wenn ein Gemenge von Stickoxydgas und Wasserstoffgas mit erhitztem Platinschwamm in Berührung kommt, wenn sich Cyansäure oder Cyankalium mit Wasser zersetzen, wenn sich ein wasserzersetzendes Metall in verdünnter Salpetersäure auflöst. Am häufigsten entsteht es bei den verschiedenartigsten Zersetzungen organischer stickstoffhaltiger Körper. Bei allen wird der Stickstoff in Ammoniak verwandelt, wenn sie in Vermischung mit Kalihydrat bis zu ihrer Zersetzung erhitzt werden. Am gewöhnlichsten und technisch wird das Ammoniak durch trockne Destillation derselben erzeugt (s. Salmiak). Das reine Ammoniak erhält man durch Erhitzen von 1 Th. Salmiak mit 2 Th. gebranntem Kalk in einem Gasentwickelungsapparat; als Gas mufs es über Quecksilber aufgefangen werden.

Amid. Unter gewissen Umständen kann aus der Zusammensetzung des Ammoniaks 1 Aequivalent Wasserstoff austreten, wodurch eine Verbindung $= NH^2$ entsteht. Diese Verbindung, die man *Amid* genannt hat, ist zwar bis jetzt so wenig wie das Ammonium für sich darstellbar, sie kann aber in vielen Verbindungen existirend angenommen werden (s. oxalsaures Ammoniumoxyd).

Ammoniumoxydhydrat. — Ammoniakgas wird sehr rasch und unter starker Wärmeentwickelung von Wasser aufgelöst; 1 Maafs Wasser kann bei niedriger Temperatur 670 Maafs Gas auflösen, und bekommt dadurch 0,875 spec. Gewicht, da es bedeutend an Umfang zunimmt. Diese Flüssigkeit ist als eine Auflösung von Ammoniumoxydhydrat, $= \dot{N}H^4 \dot{H}$, zu betrachten. Sie hat den starken, eigenthümlichen Geruch des Gases, reagirt stark alkalisch, schmeckt höchst brennend, macht auf der Haut Blasen, und verliert an der Luft oder durch Kochen das Ammoniak. In dieser Form wird das Ammoniak gewöhnlich angewendet, un-

Digitized by Google

ter dem Namen *liquides* oder *kaustisches Ammoniak* (Salmiakgeist).

Schwefelammonium, NH^4. Entsteht durch Vereinigung von Ammoniakgas mit seinem halben Volumen Schwefelwasserstoffgas. Farblose, höchst flüchtige, stark und übelriechende, prismatische Krystalle. In Auflösung erhält man es auf dieselbe Weise wie das Einfach-Schwefelkalium. Das Schwefelammonium ist eine Schwefelbasis.

Salze.

Wenn sich das Ammoniak mit einer Sauerstoffsäure zu einem Salz vereinigen soll, so mufs die Säure basisches Wasser enthalten, dessen Elemente mit dem Ammoniak Ammoniumoxyd bilden. 1 Aequivalent Ammoniak nimmt, um ein neutrales Salz zu bilden, 1 Aeq. wasserhaltige Säure auf; die Sauerstoffmenge im Wasser der Säure verhält sich also zu der der letzteren, wie die Sauerstoffmenge in einer jeden Basis, wodurch dieselbe Säure neutralisirt wird; der Wasserstoff aber beträgt gerade so viel, um mit dem Ammoniak Ammonium zu bilden. Wird das Ammoniumoxyd durch eine stärkere Base von der Säure getrennt, so theilt es sich in Ammoniak und Wasser. Aufser Verbindung kann es nicht bestehen.

Die Wasserstoffsäuren vereinigen sich mit dem Ammoniak stets in einem solchen Verhältnifs, dafs der Wasserstoff der Säure mit dem Ammoniak Ammonium bildet. Die hieraus entspringenden Salze sind also die Haloïdsalze des Ammoniums. Bringt man z. B. Chlorwasserstoffsäuregas mit Ammoniakgas in Berührung, so verdichtet sich genau 1 Maafs des einen Gases mit 1 Maafs vom anderen zu einem festen, neutralen Salz, zu Salmiak oder Chlorammonium.

Die meisten Ammoniumsalze schmecken stechend salzig. Im Feuer verflüchtigen sie sich entweder unzersetzt (Salmiak), oder sie zersetzen sich (phosphorsaures Ammoniak). Mit den Alkalien und alkalischen Erden entwickeln sie sogleich Ammoniak, erkennbar am Geruch und an der Eigenschaft, mit einer darüber gehaltenen flüchtigen Säure Nebel

Digitized by Google

zu bilden. In Auflösung geben sie mit Platinchlorid dieselbe Reaction wie die Kaliumsalze.

Chlorammonium, Salmiak, $\mathrm{\bar{N}H^4\bar{C}l}$, — das wichtigste Ammoniumsalz, entsteht durch Vereinigung der beiden Gase, oder durch Sättigung von wäſsrigem Ammoniak mit Salzsäure. Fabrikmäſsig wird er dadurch gewonnen, daſs thierische Stoffe (Horn, Klauen, Knochen) der trocknen Destillation unterworfen werden, und das dabei, unter anderen Producten, abdestillirende kohlensaure Ammoniumoxyd entweder unmittelbar mit Salzsäure, oder auch mit Schwefelsäure gesättigt, und das erhaltene, krystallisirte schwefelsaure Ammoniumoxyd alsdann mit Kochsalz zersetzt, und so in Salmiak verwandelt wird. — Im Handel kommt der Salmiak in Gestalt von, durch Sublimation erhaltenen, runden, durchscheinenden, zähen Kuchen von faserig krystallinischem Gefüge vor. Er schmeckt scharf salzig, ist in Wasser leicht löslich, und krystallisirt daraus in Octaëdern und Würfeln. Verdampft beim Erhitzen unzersetzt.

Cyanammonium, $\mathrm{\bar{N}H^4\bar{C}y}$. Farblose, höchst flüchtige, nach Blausäure riechende Krystalle, die sich sehr rasch in eine schwarzbraune Substanz verwandeln. Entsteht durch Erwärmen eines Gemenges von Cyankalium mit Salmiak; in aufgelöster Form durch Sättigen von Cyanwasserstoffsäure mit Ammoniak oder durch Destillation von 3 Th. Salmiak mit 2 Th. Kaliumeisencyanür und 10 Th. Wasser.

Schwefelsaures Ammoniumoxyd, $\mathrm{\bar{N}\dot{H}^4\dddot{S}+\dot{\bar{H}}}$. Farblose, luftbeständige, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Wird beim Erhitzen gröſstentheils in sublimirendes schwefligsaures Salz verwandelt.

Salpetersaures Ammoniumoxyd, $\mathrm{\bar{N}\dot{H}^4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}}$. Prismatische, in der Luft zerflieſsliche Krystalle; es schmilzt bei gelindem Erhitzen und zersetzt sich in Wasser und Stickoxydulgas (vergl. S. 47.).

Salpetrigsaures Ammoniumoxyd, $\mathrm{\bar{N}\dot{H}^4\dddot{\bar{N}}}$. Wird schon durch bloſses Erwärmen seiner Auflösung vollständig in Wasser und Stickgas verwandelt.

Phosphorsaures Ammoniumoxyd, $\mathrm{\bar{N}\dot{H}^4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}+2\dot{\bar{H}}}$, bildet groſse, klare Krystalle, und wird erhalten durch Sättigung

Digitized by Google

der aus Knochen abgeschiedenen Phosphorsäure mit Ammoniak und Abdampfen; wird im Feuer in Ammoniak und Phosphorsäure zersetzt. Aus einer alkalischen Lösung krystallisirt das Salz $(2\dot{N}H^4 + \dddot{P}) + \dot{H}$.

Phosphorsaures Natron-Ammoniumoxyd (Phosphorsalz), krystallisirt aus verdunstendem Harn, oder aus einem Gemische von 6 Th. phosphorsaurem Natron und 1 Th. Salmiak in 2 Th. heifsem Wasser. Verwandelt sich beim Erhitzen, unter Verlust von Wasser und Ammoniak, in leicht schmelzbares $\dot{N}a\dddot{P}$. Wird darum zu Löthrohrproben gebraucht.

Arseniksaures Ammoniumoxyd, $(2\dot{N}H^4 + \dddot{A}s) + \dot{H}$ und $\dot{N}H^4\dddot{A}s + 2\dot{H}$, sind wohl krystallisirende, leicht lösliche Salze.

Kieselsaures Ammoniumoxyd existirt nicht.

Kohlensaures Ammoniumoxyd existirt in vielen Sättigungsstufen. Das gewöhnlichste ist das Sesquicarbonat, $2\dot{N}H^4 + \ddot{C}^3$, welches bei der trocknen Destillation von Thierstoffen, oder durch Sublimation eines Gemenges von 1 Th. Salmiak mit 2 Th. Kreide gebildet wird. Weifse, sehr flüchtige, wie Ammoniak riechende Masse; in Wasser leicht löslich und krystallisirbar. In schlecht verwahrten Gefäfsen verwandelt es sich in *zweifach-kohlensaures* Salz.

Oxalsaures Ammoniumoxyd, $\dot{N}H^4\dddot{C} + \dot{H}$. Farblose, klare, schwerlösliche Krystalle. Wird bei Analysen zur Abscheidung der Kalkerde gebraucht. Hat dieselbe Zusammensetzung, wie eine Verbindung von Cyan mit 5 Atomen Wasser. Das *zweifach-saure* Salz, $\dot{H}\dddot{C} + \dot{N}H^4\dddot{C}$, ist viel schwerer löslich als das neutrale.

Wird wasserfreies oxalsaures Ammoniumoxyd erhitzt, so zerlegt es sich in Wasser und in *Oxamid*. Durch theilweise Zersetzung des letzteren entstehen zugleich kohlensaures Ammoniak, Kohlenoxydgas und Cyangas.

Das *Oxamid*, $C^2NH^2O^2$, ist ein weifser, pulverförmiger, geruchloser, in Wasser fast unlöslicher Körper. Es kann als die Verbindung des Amids mit einem mit Kohlenoxyd polymeren Körper betrachtet werden, $= NH^2 + \ddot{C}$. Zu seiner Zusammensetzung die Elemente von 2 At. Wasser hin-

Digitized by Google

zugefügt, gibt oxalsaures Ammoniumoxyd. Unter höherem Druck mit Wasser bis zu 200° erhitzt, verwandelt es sich in oxalsaures Ammoniumoxyd. Dieselbe Verwandlung erleidet es beim Erhitzen mit einer concentrirten Kalilösung oder mit concentrirter Schwefelsäure, nur dafs in letzterem Fall die Oxalsäure in Kohlensäure und Kohlenoxydgas zerfällt.

Wird zweifach-oxalsaures Ammoniumoxyd, $\dot{H}\dddot{C} + \dot{N}H^4\dddot{C}$, bis zu 220° erhitzt, so verwandelt sich das darin enthaltene neutrale Salz ebenfalls in Oxamid; dieses aber tritt, so wie es entsteht, mit der $\dot{H}\dddot{C}$ in Verbindung und bildet damit eine stickstoffhaltige Säure:

Die *Oxaminsäure*, $\dot{H} + C^4NH^2O^5$. Weifses krystallinisches Pulver, in Wasser wenig löslich. Damit erhitzt, verwandelt sie sich in zweifach-oxalsaures Ammoniumoxyd.

Cyansaures Ammoniumoxyd, $\dot{N}H^4\dot{C}y$. Durch unmittelbare Vereinigung der wasserhaltigen Cyansäure mit Ammoniak entsteht cyansaures Ammoniumoxyd, ein weifses, krystallinisches Salz, welches sich gegen Säuren und Alkalien wie die cyansauren Salze im Allgemeinen verhält. Es entsteht auch durch Zersetzung von cyansaurem Silberoxyd mit Salmiak.

Erhitzt man das cyansaure Ammoniumoxyd oder kocht man seine Auflösung in Wasser, oder läfst sie verdunsten, so verwandelt es sich, in Folge einer Umsetzung seiner Elemente und ohne quantitative Veränderung seiner Zusammensetzung, in einen ganz anderen Körper, in *Harnstoff*, $C^2N^2H^4O^2$, der kein Salz ist, sondern zur Classe der organischen Basen gehört.

Der *Harnstoff* findet sich fertig gebildet im Harn der Thiere und Menschen, und macht seinen wesentlichsten Bestandtheil aus. Ueber seine Abscheidung daraus und seine übrigen Eigenschaften siehe die organische Chemie. Künstlich stellt man ihn am einfachsten dar durch Vermischen der Auflösungen von cyansaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniumoxyd, Verdunsten zur Trockne und Trennung des Harnstoffs vom schwefelsauren Kali durch Auflösen in Alkohol. Er krystallisirt in grofsen, farblosen, leicht löslichen

Digitized by Google

chen Prismen. Bei gewöhnlicher Temperatur wird er weder von verdünnten Säuren, noch von Alkalien zersetzt. Eben so wenig zersetzt er sich mit aufgelösten Metallsalzen.

Durch den Einfluſs gewisser im Harn enthaltener Materien nimmt der Harnstoff die Elemente von 4 Atomen Wasser auf und verwandelt sich damit in kohlensaures Ammoniumoxyd.

Dieſs ist der Grund der Ammoniak-Bildung in faulendem Harn, die so bedeutend ist, daſs daraus im Groſsen Salmiak fabricirt wird. — Auf gleiche Weise wird der Harnstoff durch Einwirkung von concentrirten Säuren oder kaustischen Alkalien in Kohlensäure und Ammoniak umgewandelt.

Wird der Harnstoff über seinen Schmelzpunkt, 120°, erhitzt, so treten seine Elemente auf andere Weise unter einander in Verbindung, nämlich zu Ammoniak und zu Cyanursäure. Er geräth dabei, unter Entwickelung von Ammoniakgas, in's Sieden, und ist zuletzt in feste Cyanursäure verwandelt.

Die *Cyanursäure* wird auſserdem gebildet durch Erwärmen des festen Cyanchlorids, $C^6 N^3 Cl^3$, mit Wasser, wobei es sich, unter Aufnahme der Elemente von Wasser, in Cyanursäure und Chlorwasserstoffsäure verwandelt. Die Cyanursäure bildet farblose, schwach sauer schmeckende, rhombische Prismen, in der Wärme unter Verlust von 21,5 Proc. Wasser verwitternd, in Wasser schwer löslich. Durch den Einfluſs der Wärme wird sie gerade auf in liquide, wasserhaltige Cyansäure umgesetzt.

Die verwitterte Cyanursäure ist $= C^6 N^3 H^3 O^6$. Sie ist also isomerisch mit wasserhaltiger Cyansäure. Sie muſs jedenfalls basisches Wasser enthalten. Diejenigen ihrer Salze, die man als ihre neutralen zu betrachten hat, sind nach der Formel $\dot{B}a^2 + C^6 N^3 H O^4$ zusammengesetzt. Es ist also wahrscheinlich, daſs die verwitterte Säure $= \dot{H}^2 + C^6 N^3 H O^4$ ist. Wahrscheinlich hat sie eine ähnliche Constitution wie die Oxaminsäure, sie könnte dann betrachtet werden als eine Verbindung von 2 At. Cyansäure mit einem dem Oxamid analogen Körper $= C^2 N H O^2$, isomerisch mit wasser-

haltiger Cyansäure, demselben Körper, der in Verbindung mit 1 Aeq. Ammoniak den Harnstoff constituirt.

Ammonium - Sulfhydrat (Schwefelwasserstoff - Ammoniak), $\acute{N}H^4\acute{H}$. Farblose, höchst flüchtige, an der Luft sich rasch gelb färbende Krystalle. Entsteht durch Vereinigung gleicher Volumina der Gase. Wird in aufgelöster Form erhalten durch Sättigung von wässrigem Ammoniak mit Schwefelwasserstoffgas. Farblose, stark nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak riechende Flüssigkeit, die in der analytischen Chemie sehr häufig zur Entdeckung und Scheidung der Metalle gebraucht wird.

Rhodan-Ammonium, $\acute{N}H^4 + C^2NS^2$. Farbloses, zerfliefsliches Salz. Zersetzt sich beim Erhitzen in Ammoniak, Kohlensulfid, Schwefelammonium und Melam.

Das *Melam*, $C^{12}N^{11}H^9$, wird am besten erhalten durch Erhitzen von 1 Theil Rhodankalium mit 2 Theilen Salmiak bis zum Schmelzpunkt des ersteren, und Auslaugen des Chlorkaliums mit Wasser. — Farbloser, nicht krystallisirbarer, in Wasser unlöslicher Körper. Löst sich in heifser concentrirter Schwefelsäure. Wird die mit Wasser verdünnte Lösung gekocht, so verwandelt es sich in Ammoniak und in Cyanursäure. Beim Erhitzen für sich zerlegt es sich in Ammoniak und in Mellon.

Das *Mellon*, C^6N^4, ist ein citrongelbes, in Wasser unlösliches Pulver. Zerlegt sich bei Glühhitze in Cyan und Stickgas. Verbindet sich, wie das Cyan, beim Erhitzen direct mit Kalium. Aus Wasser krystallisirt das Mellonkalium in farblosen, feinen Prismen. Säuren scheiden daraus *Mellonwasserstoff*, $C^6N^4 + H$, als eine weifse, gelatinöse, schwerlösliche Masse ab. Mit Metalloxyden bildet sie Wasser und Mellonmetalle.

Melamin, $C^6N^6H^6$, entsteht durch Auflösen von Melam in einer kochenden Kalilösung. Aus der durch Abdampfen concentrirten Lösung scheidet sich das Melamin in ziemlich grofsen farblosen, durchscheinenden Krystallen ab. In der Wärme schmilzt es und sublimirt sich grofsentheils unverändert. Es ist wie das Ammoniak eine Salzbasis und vereinigt sich mit den Säuren.

Digitized by Google

Ammelin, $C^6 N^5 H^5 O^2$, entsteht durch längeres Kochen von Melamin mit Säuren oder Alkalien. Man erhält es aus der Mutterlauge von der Bereitung des Melamins durch Neutralisiren mit Essigsäure. Bildet ein aus feinen Krystallnadeln bestehendes, in Wasser unlösliches weißes Pulver. Ist eine schwache Salzbasis, bildet z. B. mit Salpetersäure ein krystallisirbares Salz. Hinterläßt beim Erhitzen für sich reines Mellon.

Ammelid, $C^{12} N^9 H^7 O^4 + 2\dot{H}$, entsteht bei der Auflösung von Melam, Melamin oder Ammelin in concentrirten Säuren. Durch Weingeist wird es daraus gefällt. Weißes, in Wasser unlösliches Pulver. Mit verdünnten Säuren gekocht, zerlegt es sich vollständig in Ammoniak und Cyanursäure.

Das Ammoniak verbindet sich ferner als solches, nicht als Ammoniumoxyd oder Ammonium, ähnlich dem Wasser, mit sehr vielen Haloïd- und Sauerstoff-Salzen. So z. B. wird es in großer Menge und bestimmter Proportion absorbirt von trocknem Chlorsilber, Chlorcalcium, salpetersaurem Silberoxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd etc.; es vereinigt sich oder zersetzt sich mit Chlorschwefel, Chlorphosphor, Fluorkiesel etc. Am merkwürdigsten aber ist die Art von Verbindungen, in denen es sich auf eine solche Weise mit einem anderen zusammengesetzten Körper vereinigt hat, daſs es damit ein Ganzes bildet, das sich, gleich einem basischen Oxyd, ohne Trennung der Bestandtheile, mit Säuren zu Salzen vereinigen kann. Hierher gehört der Harnstoff und die grofse Klasse der übrigen sogenannten organischen Basen, die in der organischen Chemie abgehandelt werden.

5. Barium.

Vorkommen. Als schwefelsaure und kohlensaure Baryterde.

Eigenschaften. Graues Metall, in der Luft und in Wasser sich rasch oxydirend. Noch wenig bekannt, da es sich

Digitized by Google

bis jetzt nur vermittelst eines starken electrischen Stroms darstellen läſst.

Baryterde. Graulichweiſse, erdige Substanz, von ätzendem, alkalischem Geschmack und alkalischer Reaction. In gewöhnlichem Feuer unschmelzbar. Spec. Gewicht 4,0. Besteht aus 1 At. Barium und 1 At. Sauerstoff $= \dot{\mathrm{Ba}}$.

Die Baryterde wird gewöhnlich aus dem schwefelsauren Baryt (Schwerspath) erhalten, indem man ihn zuerst durch Glühen mit Kohle in Schwefelbarium verwandelt. 8 Th. sehr fein geriebener Schwerspath werden mit 1 Th. Kohlenpulver und 2 Th. Harz oder Mehl genau vermischt und eine Stunde lang in einem bedeckten Tiegel stark geglüht. Die geglühte Masse wird mit Wasser ausgekocht, wobei sich das Schwefelbarium, in $\dot{\mathrm{Ba}}\acute{\mathrm{H}}$ und $\dot{\mathrm{Ba}}\acute{\mathrm{H}}$ verwandelt, auflöst, die Auflösung mit Salpetersäure gesättigt, filtrirt, abgedampft, und die krystallisirte salpetersaure Baryterde in einem Porzellantiegel stark geglüht, worauf reine Baryterde zurückbleibt.

Baryterdehydrat. Reine Baryterde, mit Wasser benetzt, vereinigt sich damit unter sehr heftiger Erhitzung, und zerfällt zu weiſsem, pulverförmigem Hydrat. Es schmilzt in der Glühhitze, ohne sein Wasser zu verlieren. Enthält 10,53 Procent oder 1 Atom Wasser. — In kochendem Wasser leicht löslich, schieſst daraus beim Erkalten in Krystallen an, — Baryterdehydrat mit Krystallwasser. Wird am einfachsten erhalten durch sehr heftiges Glühen eines zusammengekneteten und wieder getrockneten Gemenges von 100 Th. kohlensaurem Baryt mit 10 Th. Kienruſs und etwas Stärkekleister, und Auskochen der Masse mit Wasser. Löst sich in 20 Th. kalten Wassers (Barytwasser). Diese Auflösung schmeckt und reagirt alkalisch, bedeckt sich an der Luft mit einer weiſsen Haut oder Rinde, indem sie, wie die reine Erde und das feste Hydrat, Kohlensäure anzieht, und wird zu reinem Wasser.

Bariumsuperoxyd ensteht durch gelindes Glühen von reiner Baryterde in Sauerstoffgas. Graue, erdige Masse, die doppelt so viel Sauerstoff als die Baryterde enthält. Zerfällt mit Wasser zu einem weiſsen, pulverförmigen Hydrat,

Digitized by Google

welches mit verdünnten Säuren die gewöhnlichen Bariumsalze bildet, ohne dafs sich Sauerstoff entwickelt, indem das zweite Sauerstoffatom mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd erzeugt. Dieses ist der einzige Weg, auf welchem letzteres hervorgebracht werden kann. Am einfachsten erhält man es durch Zersetzung des Bariumsuperoxydhydrats mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure, weil sich das entstehende Fluorbarium sogleich unlöslich abscheidet.

Salze.

Die auflöslichen Barium-Salze sind dadurch ausgezeichnet, dafs Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze in ihrer Auflösung einen weifsen, in Säuren ganz unlöslichen Niederschlag bewirken.

Chlorbarium, Ba€l. Erhitzte Baryterde wird in Chlorwasserstoffgas glühend, unter Bildung von Chlorbarium und Wasser. Baryterde, in Chlorgas erhitzt, wird zu Chlorbarium, unter Abscheidung von $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas. Das Chlorbarium ist eine weifse, in starker Glühhitze schmelzende, in Wasser lösliche Masse. Aus der Auflösung krystallisirt es in tafelförmigen, klaren Krystallen mit 2 At. Krystallwasser, von scharfem, unangenehmem Geschmack. In dieser Gestalt erhält man es am wohlfeilsten durch Sättigen der Schwefelbarium-Auflösung mit Salzsäure.

Fluorkieselbarium, $3\text{BaF} + 2\text{SiF}^3$, scheidet sich als krystallinischer Niederschlag ab beim Vermischen eines gelösten Bariumsalzes mit Kieselfluorwasserstoffsäure.

Schwefelsaure Baryterde, $\dot{\text{Ba}}\dddot{\text{S}}$, kommt als Mineral krystallisirt vor und wird in der Mineralogie *Schwerspath* genannt. Die Krystalle sind häufig grofs, farblos und durchsichtig; spec. Gewicht 4,5. — Das künstlich dargestellte Salz bildet stets ein weifses, selbst in Säuren ganz unlösliches Pulver. Man erhält es z. B. durch Fällung von Chlorbariumlösung mit Schwefelsäure. Wegen der absoluten Unlöslichkeit dieses Salzes oder vollständigen Fällbarkeit der Schwefelsäure durch Baryterde, bedient man sich der Baryterde bei Analysen zur Entdeckung der kleinsten Mengen Schwefelsäure und zu ihrer quantitativen Abscheidung. —

Digitized by Google

Mit gemahlenem Schwerspath wird häufig das Bleiweifs versetzt.

Schwefligsaure Baryterde, $\dot{B}a\ddot{S}$, ist ein weifses, unlösliches Pulver. *Dithionsaure*, $\dot{B}a\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{S}}+2\dot{\bar{H}}$, bildet grofse, in Wasser leichtlösliche Krystalle. *Dithionigsaure*, $\dot{B}a\ddot{\bar{S}}$, krystallisirt aus der Schwefelbarium-Lösung, wenn sie längere Zeit an der Luft steht, in nadelförmigen, sehr schwerlöslichen Krystallen.

Selensaure Baryterde, $\dot{B}a\dddot{Se}$, verhält sich ganz ähnlich dem schwefelsauren Salz. Bei Glühhitze durch Wasserstoffgas zu in Säuren löslichem Selenbarium reducirbar, ein Mittel um Selensäure und Schwefelsäure von einander zu trennen, da schwefelsaurer Baryt auf diese Weise nicht reducirt wird.

Phosphorsaure und *arseniksaure Baryterde*, $\dot{B}a^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$, bilden weifse, in Wasser kaum lösliche Niederschläge.

Unterphosphorigsaure Baryterde, $\dot{B}a\dot{\bar{P}}+3\dot{\bar{H}}$, entsteht durch Kochen von Barythydrat mit Phosphor, bildet grofse, perlmutterglänzende Prismen, verliert bei 100° 1 At. Wasser. Wird das verwitterte Salz weiter erhitzt, so verwandelt es sich mit den Bestandtheilen des übrigen Wassers in Phosphorwasserstoffgas und phosphorsaure Baryterde.

Salpetersaure Baryterde, $\dot{B}a\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$, ist in Wasser löslich und krystallisirt in Octaëdern ohne Krystallwasser.

Kohlensaure Baryterde, $\dot{B}a\ddot{C}$, kommt im Mineralreich krystallisirt vor als *Witherit*. Die künstlich dargestellte ist ein weifses, in Wasser unlösliches Pulver; wird erhalten durch Fällung, z. B. von Schwefelbarium mit kohlensaurem Kali. Leicht löslich in kohlensäurehaltigem Wasser.

Die Baryterde ist 1774 von Scheele entdeckt worden.

6. Strontium.

Vorkommen. Weniger häufig als die Baryterde, ebenfalls als schwefelsaure und kohlensaure Strontianerde.

Das Strontium ist noch wenig bekannt. In seinen Verbindungen ist es dem Barium so ähnlich, wie das Natrium dem Kalium.

Digitized by Google

Strontianerde **ist in jeder Beziehung der Baryterde höchst ähnlich, und wird auch auf dieselbe Weise aus der schwefelsauren Strontianerde gewonnen.**

Die auflöslichen Strontium-Salze werden, wie die Barium-Salze, durch Schwefelsäure gefällt. Sie unterscheiden sich aber von diesen unter anderem dadurch, dafs ihre Auflösung nicht durch Kieselfluorwasserstoffsäure gefällt wird, und dafs sie die Flamme brennender Körper schön purpurroth färben. Auf letztere Eigenschaft gründet sich die Anwendung der salpetersauren Strontianerde zu Feuerwerken. Das *Chlorstrontium* bildet sehr leicht lösliche Prismen mit $6\dot{H}$.

Die Strontianerde besteht aus 1 Atom Strontium und 1 Atom Sauerstoff, $=\dot{Sr}$. Sie ist zuerst 1790 von der Baryterde unterschieden worden.

7. Calcium.

Vorkommen. Unter den Alkalimetallen das verbreitetste. Findet sich als Kalkerde in allen drei Naturreichen. Bildet als kohlensaure und schwefelsaure Kalkerde ganze Gebirge und Lager, als phosphorsaure die Knochen der Thiere.

Eigenschaften. Das Calcium, bis jetzt nur vermittelst der electrischen Säule abscheidbar, ist ein weifses, glänzendes, in der Luft und in Wasser sich schnell oxydirendes Metall.

Kalkerde. Die reine Kalkerde bildet eine weifse, erdige, in gewöhnlichem Feuer unschmelzbare Substanz, von alkalischem Geschmack und alkalischer Reaction; 2,0 spec. Gewicht. Man erhält sie durch heftiges Glühen von reiner kohlensaurer Kalkerde (Marmor), welche dabei die Kohlensäure verliert. Im Grofsen mit dem gewöhnlichen Kalkstein in den Kalköfen ausgeführt, ist diese Operation unter dem Namen *Kalkbrennen* bekannt; der *gebrannte* Kalk ist also eine kohlensäurefreie, nur mehr oder weniger durch fremde Einmengungen verunreinigte Kalkerde. In der Luft zerfällt er nach und nach, indem er Kohlensäure und Wasser anzieht. — Die Kalkerde besteht aus 1 Atom Calcium und 1 Atom Sauerstoff, $=\dot{Ca}$; sie enthält 28,4 Proc. Sauerstoff.

Kalkerdehydrat. Mit Wasser benetzt, erhitzt sich der

Digitized by Google

gebrannte Kalk sehr heftig und zerfällt zu einem aufgequollenen, weifsen Pulver, Kalkerdehydrat (gelöschter Kalk), welches 24 Procent oder 1 Atom Wasser enthält, das erst in schwacher Glühhitze wieder auszutreiben ist. Die Bildung dieses Hydrats wird im gewöhnlichen Leben das *Löschen des Kalks* genannt. Kalk, welcher zu viel fremde Beimengungen, namentlich Kieselsäure und Thonerde, enthält, löscht sich, besonders nach zu heftigem Brennen, nicht (bildet kein Hydrat), und wird *todtgebrannter* Kalk genannt; die Ursache davon ist die beim Brennen eingetretene chemische Vereinigung der eingemengten Kieselsäure und Thonerde mit der Kalkerde. Wird beim Löschen des Kalkes mehr Wasser zugegossen, als zur Bildung des Hydrats erforderlich ist, so bildet dieses einen weifsen Brei, und mit noch mehr Wasser die sogenannte Kalkmilch. Läfst man diese sich klären, so bleibt über dem abgesetzten Kalkhydrat das *Kalkwasser* stehen, eine Auflösung von Kalkerde in Wasser. Es schmeckt und reagirt alkalisch, und bedeckt sich an der Luft mit einer Haut von kohlensaurem Kalk, verliert daher in der Luft bald seinen ganzen Kalkgehalt; 1 Th. Kalkerde braucht ungefähr 500 Th. Wasser zur Auflösung.

Der Kalk wird darum gebrannt und gelöscht, weil er im Zustand von Hydrat die Eigenschaft hat, sich mit Sand zu einer bindenden, allmählig erhärtenden Masse, dem *Mörtel*, zu verbinden. Der gewöhnliche Mörtel (Luftmörtel) erhärtet aber nur in der Luft und nicht unter Wasser. Zur Wasserbauten wird daher der Wassermörtel (hydraulische Mörtel, Cement) angewendet, der durch Brennen eines Gemenges von Kalk mit kiesel- und thonerdehaltigen Substanzen, oder durch schwaches Brennen von sogenanntem mageren Kalkstein (thon- und kieselerdehaltigem Kalk) erhalten wird. Der Wassermörtel erhärtet nicht allein sehr schnell an der Luft, sondern auch nach und nach unter Wasser zu einer steinharten Masse.

Von der Kalkerde macht man aufserdem noch sehr mannigfaltige, technische Anwendungen.

Schwefelcalcium, $\overset{,}{Ca}$, wird erhalten: *a*) durch Glühen von schwefelsaurer Kalkerde (Gyps) mit Kohle; *b*) durch

Digitized by Google

Glühen von Kalkerde in Schwefelwasserstoffgas; *c*) durch Glühen von Kalkerde mit Schwefel. — Gelblichweifse, erdige, unschmelzbare Substanz von hepatischem Geschmack. Kaum in Wasser löslich. Leuchtet, nach dem Aussetzen in den Sonnenschein, im Dunkeln. Wird Kalkhydrat mit Wasser und überschüssigem Schwefel gekocht, so entsteht eine gelbe Auflösung, welche unterschwefligsaure Kalkerde und leichtlösliches *Fünffach-Schwefelcalcium*, CaS^5, enthält.

Phosphorcalcium. Reine kaustische Kalkerde, bis zum Glühen in Phosphorgas erhitzt, verwandelt sich in eine rothe Substanz, die das Wasser zersetzt und darin lebhaft Phosphorwasserstoffgas entwickelt. Sie ist ein Gemenge von $2\dot{C}a^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$ und $5Ca^2\bar{P}$.

Salze.

Die auflöslichen Calcium-Salze sind besonders dadurch zu unterscheiden, dafs ihre, selbst sehr verdünnten, Auflösungen mit Oxalsäure einen weifsen, in Salpetersäure löslichen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag geben. Schwefelsäure bildet nur in ihren concentrirten Lösungen einen krystallinischen Niederschlag.

Chlorcalcium (salzsaure Kalkerde), $Ca\,\bar{Cl}$. Entsteht wie das Chlorbarium. Man erhält es auch durch Auflösen von Marmor in Salzsäure, Abdampfen und Schmelzen, oder als Nebenproduct bei der Bereitung des Ammoniaks. Weifse, krystallinische, schmelzbare Substanz, von bitterlich-salzigem Geschmack; zieht sehr rasch Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliefst, wird daher zum Trocknen feuchter Gase und zum Entwässern von Flüssigkeiten angewendet. Löst sich unter Erhitzung in Wasser und krystallisirt aus seiner concentrirten Auflösung in klaren, säulenförmigen Krystallen mit 49 Procent oder 6 Atomen Krystallwasser, die sich unter starker Kälteerzeugung in Wasser lösen und beim Vermischen mit Schnee eine Kälte von $-40°$ hervorbringen.

Fluorcalcium, Flufsspath, CaF. Das natürliche kommt in Würfeln und Octaëdern, theils farblos, theils mannigfaltig und lebhaft gefärbt, vor; leuchtet beim Erwärmen im Dunkeln. Das künstliche bildet ein weifses, unlösliches Pulver.

Digitized by Google

Der Flufsspath ist das Material zur Darstellung aller Fluorverbindungen; wegen seiner Schmelzbarkeit dient er öfters als Zuschlag oder Flufs beim Ausschmelzen der Erze.

Schwefelsaure Kalkerde, Gyps, $\dot{\mathrm{Ca}}\dddot{\mathrm{S}}+2\dot{\mathrm{H}}$. Macht ganze Berge aus. Bildet im dichteren, unreineren Zustande den *Gypsstein*, im reineren, körnig krystallinischen den *Alabaster*, im krystallisirten das *Marienglas*, und im wasserfreien Zustande den *Anhydrit*. Der krystallisirte Gyps ist farblos, durchsichtig, weich, etwas biegsam, und enthält, so wie auch der Gypsstein und Alabaster, 20,78 Procent Krystallwasser, welches noch unter 200° entweicht. Das *Brennen* des Gypses bezweckt das Austreiben dieses Wassers. Der gebrannte Gyps hat die Eigenschaft, mit Wasser angemacht, damit zu erhärten, d. h. sein Krystallwasser wieder aufzunehmen, und hierauf gründet sich seine Anwendung zum Giefsen von Büsten, Statuen u. s. w., ferner zum Gypsmörtel, zum Gypsmarmor oder Stuck. Zu stark gebrannter Gyps erhärtet mit Wasser nicht, weil er sich nicht mehr chemisch damit verbindet. In starker Glühhitze schmilzt er zu einer weifsen, undurchsichtigen Masse. — Der Gyps ist in ungefähr 460 Theilen Wassers löslich und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln; auch findet er sich in vielem Quellwasser aufgelöst. Aus der Auflösung eines anderen Kalkerdesalzes durch Schwefelsäure niedergeschlagen, bildet er einen aus zarten Krystallnadeln bestehenden, sehr dicken, weifsen Niederschlag.

Schwefligsaure Kalkerde, $\dot{\mathrm{Ca}}\ddot{\mathrm{S}}$, ist ein sehr schwerlösliches, weifses Pulver.

Dithionsaure Kalkerde, $\dot{\mathrm{Ca}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{S}}+4\dot{\mathrm{H}}$, ist leicht löslich und krystallisirbar.

Selensaure Kalkerde, $\dot{\mathrm{Ca}}\dddot{\mathrm{Se}}+2\dot{\mathrm{H}}$, ist im Aeufsern nicht vom Gyps zu unterscheiden.

Salpetersaure Kalkerde, $\dot{\mathrm{Ca}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$, ist ein zerfliefsliches Salz; ist gewöhnlich in der Lauge von der Salpeter-Fabrication enthalten.

Phosphorsaure Kalkerde existirt in mehreren Sättigungsstufen. Der unorganische Theil der Knochen (die Knochen-

Digitized by Google

erde) besteht aus $\dot{Ca}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 2\dot{Ca}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$. Es macht, nebst einer kleinen Menge kohlensaurer Kalkerde und Talkerde, die weifsgebrannten Knochen aus. Sie sind in Salpetersäure auflöslich, und Ammoniak schlägt daraus die Knochenerde wieder nieder. Der *Apatit*, ein krystallisirtes Mineral, ist $Ca\bar{Cl} + 3\dot{Ca}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$.

Unterchlorigsaure Kalkerde (Chlorkalk), $\dot{Ca}\dot{\bar{Cl}}$, wird in festem Zustand und gemengt mit Chlorcalcium als ein weifses Pulver (Bleichpulver) erhalten durch Sättigung von Kalkhydrat mit Chlorgas, in flüssigem durch Sättigen von Kalkmilch mit Chlorgas. Riecht chlorartig und entwickelt mit Säuren Chlorgas. — Dient zum Bleichen, namentlich der baumwollenen Zeuge und der Leinwand u. s. w., zur Zerstörung fauler Grüche und ansteckender Krankheitsstoffe.

Kohlensaure Kalkerde, $\dot{Ca}\ddot{C}$, bildet die Kalksteine, den Marmor, die Kreide, die Muschelschaalen etc.; im ganz reinen und krystallisirten Zustand den *Kalkspath*. Der *Arragonit* ist eine dimorphe Varietät davon. Fast unauflöslich in Wasser; auflöslich in kohlensäurehaltigem Wasser. Gebrannter Kalk, indem er an der Luft zerfällt, verwandelt sich in ein basisches kohlensaures Salz mit Wasser, $= \dot{Ca}^2\ddot{C} + \dot{\bar{H}}$.

Oxalsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\dddot{\bar{C}} + \dot{\bar{H}}$. Weifses, in Wasser ganz unlösliches Pulver. Oxalsäure schlägt die Kalkerde aus jedem auflöslichen Kalkerdesalz nieder, dient daher zur Entdeckung und Abscheidung derselben. Wird durch schwaches Glühen in kohlensaure Kalkerde verwandelt, unter Entwickelung von Kohlenoxydgas. Findet sich häufig in Pflanzen.

Kieselsaure Kalkerde, $\dot{Ca}^3\dddot{Si}^2$, bildet ein krystallisirtes Mineral, den *Tafelspath*.

Kieselsaure Kali-Kalkerde bildet ein in Quadratoctaëdern ausgezeichnet schön krystallisirtes Mineral, den *Apophyllit*, $= \dot{K}\dddot{Si}^2 + 8\dot{Ca}\dddot{Si} + 16\dot{\bar{H}}$.

8. Magnesium.

Vorkommen. Als Talkerde in Verbindung mit mehreren Säuren, namentlich Schwefelsäure, Kieselsäure und Kohlensäure; weniger häufig als die Kalkerde.

Digitized by Google

Eigenschaften. Silberweifses, geschmeidiges, in Luft und Wasser unveränderliches Metall von 1,8 spec. Gew.; verbrennt beim Erhitzen mit grofsem Glanz zu Talkerde. Wird durch Zersetzung von Chlormagnesium mit Natrium erhalten.

Talkerde (Bittererde, Magnesia). Feines, weifses, lockeres Pulver; geschmack- und geruchlos; in gewöhnlichem Feuer unschmelzbar; erhitzt sich nicht mit Wasser; fast unlöslich darin. Besteht aus 1 Atom Magnesium und 1 Atom Sauerstoff $= \dot{Mg}$. — Wird erhalten durch Fällung einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde mit kohlensaurem Kali bei Siedhitze, Auswaschen des Niederschlags, Trocknen und Glühen.

Salze.

Die auflöslichen Magnesiumsalze sind durch einen eigenen, bitteren, unangenehmen Geschmack ausgezeichnet. Von Ammoniak wird nur ein Theil der Erde niedergeschlagen; ist die Auflösung verdünnt und enthält ein Ammoniaksalz, so fällt Ammoniak nichts. Von kohlensaurem Ammoniak werden sie nicht gefällt. Mit kaustischem und kohlensaurem Kali geben sie einen weifsen, gelatinösen Niederschlag, der in Salmiaklösung leicht löslich ist. Charakteristisch für die Magnesiumsalze ist der weifse krystallinische Niederschlag, den phosphorsaures Ammoniak darin bildet (siehe phosphorsaure Ammoniak-Talkerde).

Chlormagnesium, $Mg\bar{C}l$. Grofsblättrig-krystallinische, schmelzbare weifse Substanz; sehr zerfliefslich. Findet sich aufgelöst in Salzsoolen und im Meerwasser. Entsteht durch Glühen von Talkerde in Chlorgas oder Chlorwasserstoffgas; oder durch Auflösen von Talkerde in Salzsäure, Vermischen der Auflösung mit Salmiak, Abdampfen und Erhitzen des Gemisches in einer Retorte bis zum Schmelzen.

Schwefelsaure Talkerde, Bittersalz, $\dot{Mg}\dddot{S} + 7\dot{\bar{H}}$. Findet sich im Meerwasser und in Mineralquellen (Bitterwassern), aus welchen letzteren sie durch Abdampfen und Krystallisiren gewonnen wird. Bildet klare, säulenförmige Krystalle, mit 51 Procent Wasser; schmeckt bitter salzig; ist leicht auflöslich. Krystallisirt bei $+ 30°$ in einer anderen Form

Digitized by Google

mit nur $6\dot{H} = 47$ Proc. Bildet mit $\dot{K}\dddot{S}$ und $\dot{Na}\dddot{S}$ krystallisirende Doppelsalze.

Salpetersaure Talkerde, $\dot{Mg}\overset{.....}{N}$, ein höchst zerfliefsliches Salz. Ist in der Salpeter-Mutterlauge enthalten.

Phosphorsaure Talkerde, $\dot{Mg}^2\overset{.....}{P}$, ist in verschiedenen Theilen der Thiere und Pflanzen, z. B. in den Saamen der Gräser, enthalten. Schwer löslich.

Phosphorsaure Ammoniumoxyd-Talkerde, $(\dot{N}H^4\dot{Mg}^2 + \overset{.....}{P}) + 12\dot{H}$, bildet öfters die bei Thieren vorkommenden steinigen Concretionen, setzt sich aus faulendem Harn in kleinen Krystallen ab, und fällt als ein krystallinisches Mehl nieder, wenn man zu einem aufgelösten Magnesiumsalz phosphorsaures Ammoniak, oder kohlensaures Ammoniak und phosphorsaures Natron mischt. In Wasser kaum löslich; in Wasser, welches freies Ammoniak enthält, ganz unlöslich. Verwandelt sich im Glühen in $\dot{Mg}^2\overset{.....}{P}$, und dieses geglühte Salz enthält 36,67 Procent Talkerde. — Diese Verhältnisse benutzt man zur Unterscheidung und quantitativen Bestimmung der Talkerde, so wie zur Erkennung der Phosphorsäure.

Arseniksaure Talkerde, $\dot{Mg}^2\overset{.....}{As}$, weifs, in Wasser unlöslich. *Arseniksaure Ammoniak-Talkerde*, ganz ähnlich dem entsprechenden phosphorsauren Salz, nur etwas löslicher.

Kohlensaure Talkerde. Durch Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit kohlensaurem Kali in der Siedhitze. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag bildet eine weifse, zarte, leichte Masse, bekannt unter dem Namen *Magnesia*. Sie ist eine Verbindung von kohlensaurer Talkerde mit Talkerdehydrat, gewöhnlich $= 3\dot{Mg}\ddot{C}\dot{H} + \dot{Mg}\dot{H}$.

Kohlensaure Kalk-Talkerde bildet ein krystallisirtes Mineral, den *Bitterspath*, und ist ein Gemengtheil vom *Dolomit*.

Oxalsaure Talkerde, $\dot{Mg}\ddot{C}$. Unauflösliches Pulver. Aus ihrer Auflösung in Säuren wird sie nicht durch Ammoniak gefällt. Hierauf beruht die Scheidung der Talkerde von Kalkerde. Die Talkerdesalze werden nicht durch Oxalsäure oder zweifach oxalsaures Kali gefällt.

Digitized by Google

Borsaure Talkerde, $\dot{Mg}^3 \dddot{B}^4$, bildet ein krystallisirtes Mineral, den ***Boracit***.

Kieselsaure Talkerde bildet, in verschiedenen Sättigungsstufen, mehrere Mineralien; $\dot{Mg}\dddot{Si}$ ist der ***Speckstein***; $\dot{Mg}\dddot{Si} + \dot{H}$ der ***Meerschaum***; $\dot{Mg}^3\dddot{Si}$ der ***Chrysolith***; $3\dot{Mg}\dot{H}^2 + 2\dot{Mg}^3\dddot{Si}^2$ der ***Serpentin***.

Kieselsaure Kalk-Talkerde bildet den ***Augit***, $= \dot{Ca}^3\dddot{Si}^2 + \dot{Mg}^3\dddot{Si}^2$, und die ***Hornblende*** $= \dot{Ca}\dddot{Si} + \dot{Mg}^3\dddot{Si}^2$.

9. Aluminium.

Vorkommen. Als Thonerde, nächst der Kieselsäure der häufigste Bestandtheil des Mineralreiches.

Eigenschaften. Wie das Magnesium nur durch Erhitzen des Chlorids mit Kalium darstellbar. Die Reduction geschieht unter starker Feuer-Erscheinung. Aus gröfseren und kleineren geschmolzenen Kügelchen bestehendes graues Metallpulver. Spec. Gewicht = 2,5. Geschmeidig. Zersetzt schon bei 100° das Wasser. In kaustischen Alkalien unter Wasserstoffgas-Entwickelung auflöslich. An der Luft geschmolzen, verbrennt es mit blendendem Glanz zu Thonerde.

Thonerde, Alaunerde (Aluminiumoxyd). Die reine Thonerde kommt als Mineral krystallisirt vor, als: ***Saphir***, ***Rubin*** und ***Corund*** (gemengt als ***Smirgel***); ist in diesem Zustand, nächst dem Diamant, der härteste Körper, von 4 spec. Gewicht. Die aus Verbindungen dargestellte ist ein weifses, geschmack- und geruchloses, in gewöhnlichen Feuersgraden unschmelzbares Pulver. Man erhält sie aus dem Alaun durch Fällung seiner Auflösung mit überschüssigem kohlensauren Kali, Auflösen des ausgewaschenen, kali- und schwefelsäurehaltigen Niederschlags in Salzsäure, Fällen mit Ammoniak, und Auswaschen und Trocknen des sehr voluminösen, gallertartigen Niederschlags. Dieser ist Thonerdehydrat, welches durch Glühen zu reiner Thonerde wird. In diesem Zustand ist sie in Säuren sehr schwer löslich. Von kaustischem Kali und Natron wird sie in bedeutender Menge aufgelöst, und verhält sich gegen starke Salzbasen überhaupt wie eine Säure; eine in Octaëdern krystallisirte Verbindung

Digitized by Google

der Art ist der *Spinell* (Thonerde-Talkerde), $= \dot{Mg}\dddot{Al}$. Die Thonerde besteht aus 2 At. Aluminium und 3 At. Sauerstoff, $= \dddot{Al}$, und ist die sauerstoffreichste Salzbasis. Von anderen Erden unterscheidet sie sich durch ihre Auflöslichkeit in kaustischem Kali, durch ihre Eigenschaft mit Kali und Schwefelsäure octaëdrische Krystalle von Alaun zu geben, und durch ihre Eigenschaft, mit salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet und geglüht, schön blau zu werden.

Schwefelaluminium, $\overset{'''}{Al}$. Graue, halbmetallische Masse; zersetzt sich mit Wasser sogleich in Thonerde und Schwefelwasserstoffgas.

Salze.

Die auflöslichen Aluminiumsalze haben einen säuerlichen, süfslich zusammenziehenden Geschmack. Kaustisches Kali bewirkt darin einen, in überschüssig zugesetztem Kali wieder löslichen Niederschlag. Die neutralen Sauerstoffsalze bestehen aus 1 At. Thonerde und 3 At. Säure.

Chloraluminium, $Al\,Cl^3$. Gelbliche, krystallinische, leicht schmelzbare, sehr flüchtige Masse; an der Luft zerfliefslich, in Wasser unter starker Erhitzung auflöslich. Wird erhalten durch Glühen eines Gemenges von Thonerde und Kohle in Chlorgas.

Schwefelsaure Thonerde, $\dddot{Al}\dddot{S}^3 + 18\dot{H}$, krystallisirt in dünnen, perlmutterglänzenden, leicht auflöslichen Blättchen.

Schwefelsaure Kali-Thonerde, $\dot{K}\dddot{S} + \dddot{Al}\dddot{S}^3 + 24\dot{H}$, Alaun. Wegen seiner grofsen Anwendung, besonders in der Färberei und Lederbereitung, das merkwürdigste Thonerdesalz; wird auf mehrfache Weise im Grofsen gewonnen. 1) durch Auslaugen alaunhaltiger vulkanischer Erde (Solfatara bei Neapel); 2) aus dem Alaunstein durch Rösten und nachheriges Auslaugen (Tolfa bei Civita Vecchia im Kirchenstaat); 3) am allgemeinsten aus der Alaunerde und dem Alaunschiefer (Alaunerz) durch freiwillige Verwitterung oder Rösten an der Luft, Auslaugen, Concentriren der Lauge durch Eindampfen, Zusatz eines Kalisalzes, namentlich schwefelsauren Kali's, wodurch sich der Alaun als krystallinisches

Digitized by Google

Pulver (Alaunmehl) abscheidet, Wiederauflösen desselben und Krystallisiren; 4) durch Behandlung von Thon mit Schwefelsäure, Auslaugen und Zusatz von schwefelsaurem Kali.

Der Alaun krystallisirt in regulären, farblosen Octaëdern, schmeckt säuerlich zusammenziehend, reagirt schwach sauer, ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Wasser. Enthält 45,5 Proc. Krystallwasser, schmilzt beim Erwärmen unter starkem Aufschäumen, unter Verlust des Wassers, zu einer schwammigen weifsen, in Wasser sehr langsam wieder löslichen Masse (gebrannter Alaun).

Das Kali im Alaun kann durch Natron oder Ammoniumoxyd ersetzt werden, ohne Veränderung der Krystallform. Der Natron-Alaun verwittert in der Luft und zerfällt zu Mehl. Der Ammonium-Alaun wird öfters statt des Kali-Alauns angewendet und im Grofsen gewonnen, indem man der rohen Alaunlauge, statt eines Kalisalzes, das von der trocknen Destillation thierischer Stoffe gewonnene kohlensaure, oder daraus bereitetes schwefelsaures Ammoniumoxyd zusetzt.

Kieselsaure Thonerde kommt im Mineralreiche sehr häufig vor. Sie macht den Hauptbestandtheil der gewöhnlichen Thonarten, die Hauptmasse des Porzellans, des Steinguts, überhaupt der Töpferwaaren und der Ziegel aus, gehört daher durch diese mannigfaltige Anwendbarkeit zu den nützlichsten Naturproducten. — Der *Cyanit*, ein krystallisirtes, gewöhnlich hellblaues Mineral, ist basische kieselsaure Thonerde, $= \dddot{Al}^2 \dddot{Si}$.

Kieselsaure Kali-Thonerde bildet einen der allgemeinsten Bestandtheile der Erdrinde, den *Feldspath*. Er ist so zusammengesetzt, dafs, wenn man sich den Kiesel durch Schwefel vertauscht denkt, wasserfreier Alaun entsteht, $= \dot{K}\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si}^3$. Er ist durch Säuren nicht zersetzbar. Der *Leucit* ist $= \dot{K}^3 \dddot{Si}^2 + 3\dddot{Al}\dddot{Si}^2$.

Kieselsaure Natron-Thonerde ist der Natron-Feldspath oder *Albit*.

Kieselsaure Lithion-Thonerde ist der *Petalit* und der *Spodumen*.

Kie-

Digitized by Google

Kieselsaure Baryt-Thonerde, mit Krystallwasser, bildet den *Harmotom* oder Kreuzstein.

Kieselsaure Kalk-Thonerde bildet in verschiedenen Verbindungs-Verhältnissen, zum Theil verbunden mit kieselsaurem Alkali, sehr viele Mineralien, z. B. den *Granat* und *Idokras*, $\dot{Ca}^3\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si}$; mit Krystallwasser z. B. die *Zeolithe*.

Kieselsaure Thonerde mit Fluoraluminium, $2AlF^3 + 5\dddot{Al}\dddot{Si}$, ist der Topas.

Kohlensaure Thonerde existirt nicht.

10. Beryllium.

Vorkommen. Nur selten, als Beryllerde vorzüglich im Beryll.

Eigenschaften. Bis jetzt nur als graues, in Luft und Wasser beständiges Metallpulver bekannt. Verbrennt beim Erhitzen mit großem Glanz zu Beryllerde.

Beryllerde. Weißes, geschmackloses Pulver, von 3 spec. Gewicht. Auflöslich in kaustischem Kali, aus der verdünnten Auflösung wird sie durch Kochen vollständig gefällt. Auch ist sie auflöslich in kohlensaurem Ammoniak, wodurch sie sich von der Thonerde unterscheidet und von dieser getrennt werden kann. Mit Schwefelsäure und Kali gibt sie keinen Alaun. Besteht aus 2 At. Beryllium und 3 At. Sauerstoff, $= \dddot{G}$.

Die *Beryllerdesalze* haben einen zusammenziehenden süßen Geschmack.

Kieselsaure Beryllerde mit kieselsaurer Thonerde bildet den *Beryll* und *Smaragd*, $= \dddot{G}\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si}$, die nur durch die Farbe verschieden sind und $13\frac{2}{3}$ Proc. Beryllerde enthalten. Der Beryll wird nicht durch Säuren zersetzt. Um die Erden auflöslich zu machen, muſs er als feines Pulver mit kohlensaurem Alkali geschmolzen werden.

Thonerde-Beryllerde bildet den *Crysoberyll*, $\dddot{G}\dddot{Al}^3$.

Die Beryllerde ist 1797 von Vauquelin entdeckt worden.

11—13. Yttrium, Erbium, Terbium.

Vorkommen. Sehr selten, als Yttererde in wenigen seltenen Mineralien.

Digitized by Google

Eigenschaften. Aus metallisch glänzenden Schuppen bestehendes, schwarzes Pulver. Verbrennt beim Erhitzen mit blendendem Feuer zu Yttererde.

Yttererde. Was bisher unter diesem Namen als ein einziges Oxyd betrachtet wurde, enthält noch zwei andere, sehr ähnliche Erden, die Erbin- und Terbinerde. Es ist ein weifses, geschmackloses, unschmelzbares Pulver von 4,8 spec. Gewicht. In kaustischen Alkalien ganz unlöslich. Man gewinnt es aus dem *Gadolinit*, einem sehr seltenen, schwarzen Mineral, welches hauptsächlich aus kieselsaurer Yttererde besteht. 1794 von Gadolin entdeckt.

14 — 15. Zirconium und Norium.

Vorkommen. Sehr selten, vorzüglich als kieselsaure Zirkonerde den *Zirkon* (oder Hyacinth) bildend.

Eigenschaften. Schweres, schwarzes Pulver, nimmt unter dem Polirstahl einigen Metallglanz an. Verbrennt beim Erhitzen zu Zirkonerde.

Zirkonerde. Was bisher unter diesem Namen als ein einziges Oxyd bekannt war, besteht aus zweierlei sehr ähnlichen Erden, der Zirkon- und Norerde. Weifses, unschmelzbares Pulver, von 4,3 spec. Gewicht. Nach dem Glühen nur in concentrirter Schwefelsäure löslich. Ist besonders daran zu erkennen, dafs sie aus einer neutralen Auflösung durch Zusatz von schwefelsaurem Kali niedergeschlagen, und dafs dieser Niederschlag nach dem Kochen der Flüssigkeit nicht mehr vollständig von reinem Wasser aufgelöst wird. — Die Zirkonerde ist 1789 von Klaproth entdeckt worden.

16. Thorium.

Vorkommen. Bis jetzt nur in wenigen, sehr seltenen Mineralien, namentlich dem *Pyrochlor* und dem *Thorit*, welcher letztere hauptsächlich aus kieselsaurer Thorerde besteht.

Eigenschaften. Graues, schweres Metallpulver. Verbrennt beim Erhitzen zu Thorerde.

Thorerde. Weifses Pulver von 9,4 spec. Gewicht. In ihren Salzen sehr ähnlich den Cersalzen. — 1828 von Berzelius entdeckt.

Digitized by Google

II. Gruppe der Wasser zersetzenden Metalle.

1. Eisen.

Vorkommen. Das verbreitetste Metall dieser Abtheilung. Als Meteoreisen *gediegen.* Die Erze, woraus das Eisen gewonnen wird, bestehen alle aus oxydirtem Eisen; sie sind vorzüglich: *Magneteisenstein* (Oxydul-Oxyd), *Eisenglanz* und *Rotheisenstein* (Oxyd), *Brauneisensteine, Thoneisensteine* und *Raseneisensteine* (Oxydhydrat), und *Spatheisenstein* (kohlensaures Oxydul). Ferner findet es sich häufig in Verbindung mit Schwefel und mit Säuren.

Gewinnung. Zur Auflockerung und zur Entfernung von Wasser, Kohlensäure, Schwefel etc. werden die Erze gewöhnlich vorher an der Luft geglüht (*geröstet*). Sie werden hierauf zerkleinert und reichere Erze in der Regel mit ärmeren gemengt (*gattirt*). Je nach der Natur der Mineralien (der Gangart), welche in den Erzen die Eisenoxyde begleiten, werden den Erzen gewisse Flufsmittel (*Zuschläge*), wie Kalkstein, Quarz etc., beigemengt. Dieses Gemenge (die *Beschickung*) wird nun in abwechselnden Schichten mit Holzkohlen oder Coaks in den *Hohofen* gegeben und hier vermittelst eines sehr heftigen Gebläsefeuers eingeschmolzen, während durch die obere Mündung des Ofens beständig neue Schichten von Kohlen und Beschickung nachgefüllt werden. Das Eisen wird hierbei durch die Kohle und das Kohlenoxydgas aus seinen Oxyden reducirt, es wird in dem unteren heifsesten Raume des Ofens flüssig, und sammelt sich auf dem Boden desselben geschmolzen an. Hier wird es noch flüssig abgelassen oder ausgeschöpft. Die Gangart ist mit den Zuschlägen zusammengeschmolzen und hat damit die *Schlacke* gebildet, die von dem geschmolzenen Eisen abgenommen wird.

Das so (in *Gänzen* oder *Flossen*) erhaltene Eisen heifst *Roheisen.* Es ist noch nicht reines Eisen und darum nicht schmiedbar; es kann als solches nur zu Gufswaaren ver-

Digitized by Google

wendet werden. Um es schmiedbar zu machen, in *Stabeisen* zu verwandeln, wird es *gefrischt*, der *Frischarbeit* unterworfen; diefs beruht darauf, dafs dem Roheisen der gröfste Theil des Kohlenstoffs und andere fremde Einmischungen, die es enthält, durch Oxydation entzogen werden, und geschieht durch Schmelzung entweder vor dem Gebläse auf Heerden (*Frischfeuern*), oder in Flammöfen (*Puddlingsarbeit*) unter abgemessenem Zutritt der Luft. Es verliert hierbei allmählig seine anfängliche Schmelzbarkeit und wird zuletzt in Gestalt eines lose zusammenhängenden Klumpens (die *Luppe*) erhalten. Dieser wird dann noch glühend zertheilt und in einzelnen Stücken unter den schweren Eisenhämmern oder zwischen grofsen Walzen zu vierkantigen Stäben oder runden Stangen ausgeschmiedet oder ausgereckt.

Das metallische Eisen wird in drei verschiedenen Zuständen verarbeitet und angewendet, als Roheisen, als Stabeisen und als Stahl; die Eigenschaften dieser drei Arten sind sehr verschieden, sie sind hauptsächlich durch den ungleichen Gehalt an Kohlenstoff bedingt.

1. *Roheisen*, *Gufseisen.* Wird eingetheilt in graues und weifses. *a*) *Graues Roheisen;* schwarzgrau bis lichtgrau; fein- und grobkörnig; wenig hart, leicht zu feilen, drehen und bohren. Erzeugt sich beim richtigen Verhältnifs der Beschickung. Bei zu viel Kohle entsteht schwarzgraues, graphithaltiges, *gaares* Roheisen. *b*) *Weifses Roheisen;* zinnweifs, stark glänzend von strahligblättrigem bis dichtem, feinkörnigem Gefüge; sehr hart und sehr spröde. Entsteht bei zu viel Erz im Verhältnifs zur Kohle und zu starker Wirkung des Gebläses (*grelles* Roheisen).

Das Roheisen ist spröde, nicht schmiedbar, nicht schweifsbar, aber viel leichter schmelzbar als Stabeisen; zieht sich beim Erstarren zusammen, und verändert Gefüge und Härte bedeutend, je nachdem es langsam oder plötzlich erstarrt. (Temperiren oder Weichmachen von Gufswaaren durch langes Glühen zwischen lockeren, feuerbeständigen Substanzen.) Erweicht bei Rothglühhitze und läfst sich dann sägen. Löst sich in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure

Digitized by Google

unter Entwickelung eines stinkenden Wasserstoffgases und Zurücklassung von Kohle, und in sehr verdünnter kalter Salpetersäure ohne Gas-Entwickelung, mit Zurücklassung seines ganzen Kohlenstoff-Gehalts, auf. Enthält 3,15 bis 5,25 Proc. Kohlenstoff, theils chemisch gebunden, theils in Gestalt von Graphitblättchen eingemengt; aufserdem veränderliche kleine Mengen von Kiesel, Mangan, Phosphor, Arsenik, Schwefel etc.

2. *Stabeisen.* Im Bruche lichtgrau; nach dem Poliren stark glänzend; geschmiedet von sehnigem, zackigem Gefüge; das härteste und zäheste geschmeidige Metall; läfst sich nicht zu sehr dünnen Platten ausschlagen, aber zu sehr feinem Draht ausziehen; wird, glühend abgelöscht, nicht härter. Wird in der Rothglühhitze weicher und läfst sich in Weifsglühhitze zusammenschweifsen; schmilzt erst in der höchsten Weifsglühhitze. Spec. Gewicht 7,7. Magnetisch.

Das Stabeisen enthält noch $\frac{1}{2}$ Procent Kohlenstoff, gewöhnlich auch noch Spuren von Kiesel und Mangan. Durch eine geringe Einmengung von Phosphor wird es *kaltbrüchig*, d. h. in der Kälte leicht brechend, wiewohl es schweifsbar bleibt. Höchst geringe Einmengungen von Schwefel machen es *rothbrüchig*, d. h. beim Schmieden in Glühhitze brüchig. Wird, mit Kohle geschmolzen, zu Roheisen. — Kohlefreies Eisen ist nur durch Reduction von Eisenoxyd mit Wasserstoffgas, oder durch Schmelzen von reinem Stabeisen mit Eisenoxyd darstellbar. Ist weicher und weifser als gewöhnliches Stabeisen.

3. *Stahl;* ein kohlenstoffreicheres Eisen, mit weniger Kohlenstoff als im Roheisen, und mehr als im Stabeisen; nicht selten mit Spuren von Kiesel, Aluminium und Mangan. — Grauweifs; von sehr feinkörnigem, gleichem, durchaus nicht sehnigem Gefüge; sehr politurfähig. Glühend plötzlich abgekühlt (*abgelöscht*), wird er sehr hart, spröde, elastisch (*das Härten des Stahls*); beim langsamen Abkühlen bleibt er in der Kälte geschmeidig, weich, nur wenig härter als Stabeisen. In Rothglühhitze schmiedbar, in Weifsglühhitze schweifsbar. Läuft beim Erhitzen in der Luft mit verschiedenen, bei zunehmender Hitze wechselnden Farben

Digitized by Google

an, wodurch der Grad seiner Härte und Elasticität bestimmt werden kann (*das Anlassen des Stahls*); bei 215° hellgelb, dann dunkelgelb, purpurfarben, violett, dunkelblau; bei anfangendem Glühen bildet sich eine dickere, schwarze Oxydrinde. Schmilzt leichter als Stabeisen, schwerer als Roheisen.

Der Stahl wird hauptsächlich auf zweierlei Weise erzeugt: 1) Aus gewissen Roheisensorten durch Schmelzen vor dem Gebläse unter Kohlen, wie beim Eisenfrischen; *Rohstahl.* 2) Durch vieltägiges Glühen von Stabeisen zwischen Kohlenpulver in verschlossenen thönernen Kasten; *Cämentstahl*, *Brennstahl.* Um ihn gleichförmiger zu machen, wird der Rohstahl *raffinirt* oder *gegerbt*, d. h. er wird in dünne Stäbe ausgereckt und viele solcher alsdann zu einem Stück zusammengeschweifst. Aus demselben Grunde wird der Cämentstahl in Tiegeln unter einer Decke von Glas umgeschmolzen, *Gufsstahl.* — *Damascirter Stahl* ist solcher, der nach dem Aetzen mit Säuren auf seiner polirten Oberfläche Streifen und Zeichnungen von hellerer und dunklerer Farbe, d. h. ein zusammengeschweifstes Gemenge von ungleichen Stahlarten zeigt; so besonders der indische Stahl, *Wootz.*

Verbindungen des Eisens.

Eisenoxyde. Das Eisen ist leicht oxydirbar; es hat drei Oxyde, ein Oxydul, ein Oxyd und eine Säure. In trockner Luft bleibt es bei gewöhnlicher Temperatur unverändert; in feuchter *rostet* es zu ammoniakhaltigem Oxydhydrat. Bis zum Glühen erhitzt, bedeckt es sich mit einer schwarzen Rinde von Oxydul-Oxyd, *Glühspahn* oder *Hammerschlag.* In der Weifsglühhitze verbrennt es mit glänzendem Funkensprühen zu Oxydul-Oxyd. Das bei gelinder Hitze durch Wasserstoffgas aus Oxyd reducirte, sehr fein zertheilte Eisen entzündet sich bei gewöhnlicher Temperatur von selbst an der Luft und verglimmt zu Oxyd. In Wasserdämpfen geglüht, oxydirt sich das Eisen zu Oxydul-Oxyd. Löst sich in den meisten Säuren unter Wasserstoffgas-Entwickelung und Bildung von Oxydulsalz auf. Die Eisenoxyde sind durch Wasserstoffgas und Kohle leicht reducirbar.

Digitized by Google

a) **Eisensäure.** Nur in Verbindung mit Basen bekannt. Eisensaures Kali entsteht am positiven Pol, wenn man vermittelst Gufseisen den galvanischen Strom durch eine Lösung von Kalihydrat leitet, oder wenn man ein Gemenge von Eisenoxydhydrat und concentrirter Kalilauge mit Chlorgas sättigt, oder wenn man Eisenfeile mit Salpeter mengt und heftig glüht. Seine Lösung in Wasser hat eine tief weinrothe Farbe und wird sehr leicht zersetzt. Die Eisensäure besteht aus 1 Atom Eisen und 3 Atomen Sauerstoff, $=\dddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}$.

b) **Eisenoxydul.** In reinem Zustande schwarzer Körper. Bildet sich beim Auflösen von Eisen in verdünnten Säuren. Alkalien schlagen daraus weifses Oxydulhydrat nieder, welches durch Einwirkung der Luft sogleich grau, dann grün, schwarzblau und zuletzt zu gelbbraunem Oxydhydrat wird. Das Oxydul besteht aus 1 Atom Eisen und 1 Atom Sauerstoff, $=\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}$.

c) **Eisenoxyd.** Das natürlich vorkommende bildet den Eisenglanz und Rotheisenstein (Blutstein). Als Eisenglanz häufig krystallisirt, in derselben Form wie die Thonerde; von stahlgrauer Farbe, stark glänzend, von 5,24 spec. Gewicht, hart, unmagnetisch, gibt ein braunrothes Pulver. — Das künstlich dargestellte Oxyd ist theils ebenfalls schwarz und krystallisirt, theils bildet es ein, bald helleres, bald dunkleres braunrothes Pulver. In, dem Eisenglanz ähnlichen, metallglänzenden Krystallschuppen erhält man es durch Glühen eines Gemenges von gleichen Theilen Eisenvitriol und Kochsalz, und nachheriges Auslaugen des gebildeten Glaubersalzes. Ferner bildet es sich durch längeres Glühen von Eisen an der Luft, oder durch heftiges Glühen von calcinirtem Eisenvitriol (Caput mortuum, Braunroth; als Farbe und als Polirpulver angewendet). Das Eisenoxyd löst sich nur schwierig in Säuren auf. Alkalien schlagen aus seinen Salzen braunes *Oxydhydrat* nieder, welches als Mineral den Brauneisenstein bildet. — Im Eisenoxyd nimmt das Eisen $1\frac{1}{2}$ mal so viel Sauerstoff wie im Oxydul auf, d. h. das Eisenoxyd besteht aus 2 Atomen Eisen und 3 Atomen Sauerstoff, $=\dddot{\bar{\mathrm{F}}}\mathrm{e}$.

Digitized by Google

Eisenoxydul-Oxyd, eine Verbindung der beiden Eisenoxyde, findet sich natürlich, und häufig in Octaëdern krystallisirt, als Magneteisenstein, und bildet den Glühspahn oder Hammerschlag (siehe oben). Schwarz, halb metallglänzend, von schwarzgrauem Pulver, 5 spec. Gewicht, magnetisch, schmelzbar. Der krystallisirte Magneteisenstein besteht aus 1 At. Oxyd und 1 At. Oxydul, $\dot{F}e + \dddot{\bar{F}}e$, oder das Oxyd enthält darin 3mal den Sauerstoff des Oxyduls.

Schwefeleisen. Eisen vereinigt sich beim Erhitzen mit Schwefel unter Feuererscheinung. Eine Schwefelstange durchbohrt weifsglühendes Stabeisen und Stahl (nicht Roheisen). Eisenfeilspähne, mit Schwefel gemengt und angefeuchtet, geben bei gewöhnlicher Temperatur schwarzes, pulveriges Schwefeleisen. Das Eisen hat fünf Schwefelungsstufen. Die höchste ist der als Mineral so häufig vorkommende *Schwefelkies*, der aus 1 Atom Eisen und 2 Atomen Schwefel besteht; in Krystallen hell messinggelb, stark glänzend, hart, unmagnetisch, in verdünnten Säuren unlöslich; verliert bei der Destillation einen Theil seines Schwefels (dient daher zur Schwefelgewinnung) und verwandelt sich in ein anderes Schwefeleisen, eine Verbindung des niedrigsten mit dem Sesquisulfuret $= \overset{\prime}{F}e\overset{\prime\prime\prime}{\bar{F}}e$. Aehnliche Verbindungen sind die natürlich vorkommenden Arten von *Magnetkies;* man erhält sie, wenn man 2 Theile Schwefel und 3 Theile Eisenfeilspähne zusammen erhitzt und nachher schmilzt. Sie ist gelb metallisch glänzend, in's Tombackfarbene; löst sich, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, in verdünnten Säuren auf; wird durch Rösten an der Luft in Eisenvitriol verwandelt.

Phosphoreisen. Fast silberweifs, sehr politurfähig, sehr hart, spröde. Kann erhalten werden durch Zusammenschmelzen von Eisen mit Knochenpulver, Sand und Kohle.

Arsenikeisen. Weifs, metallisch glänzend, spröde, unmagnetisch, leicht schmelzbar; zersetzt nicht das Wasser. Die Verbindung $FeAs$ kommt als Mineral vor und dient zur Gewinnung der arsenigen Säure. Der *Arsenikkies*, ein in zinnweifsen Krystallen vorkommendes Mineral, ist $= FeS^2 + FeAs$.

Digitized by Google

Antimoneisen, metallisch glänzend, spröde, unmagnetisch.

Eisensalze.

Das Eisen bildet zwei Reihen von Salzen: die Oxydulsalze und die Oxydsalze, oder die denselben entsprechenden zweierlei Haloïdsalze. Das Oxydul ist bei weitem die stärkere Basis. — Die *Oxydulsalze* sind blaulichgrün, meist auflöslich, und schmecken süfslich, hintennach dinteartig. In Auflösung oxydiren sie sich bald zu Oxydsalzen, gewöhnlich unter Absetzung eines unlöslichen gelben basischen Salzes. Galläpfelaufgufs bewirkt darin keinen, Kaliumeisencyanür einen weifsen, sich bald bläuenden Niederschlag. — Die *Oxydsalze* sind braun, braunroth oder weifs, und die löslichen schmecken sehr herb und dinteartig. Kaliumeisencyanür bewirkt darin, selbst bei aufserordentlicher Verdünnung, einen schön blauen, und Galläpfelaufgufs einen bläulichschwarzen Niederschlag. — Weder die Oxyd-, noch die Oxydulsalze mit den stärkeren Säuren werden durch Schwefelwasserstoffgas gefällt; erstere aber dadurch, unter Fällung von Schwefel, in Oxydulsalze umgewandelt. Durch Schwefelalkalien werden alle Eisensalze schwarz gefällt. — Das Eisen wird nur durch Zink, aber nur bei vollkommen abgehaltenem Luftzutritt, aus seinen aufgelösten Salzen metallisch gefällt.

Chloreisen. *a*) *Eisenchlorür*, $Fe\,Cl$. Weifse Masse, in starker Hitze schmelzbar und flüchtig, sich in glänzenden Blättern sublimirend. In Wasser löslich. Entsteht durch Glühen von Eisen in Chlorwasserstoffgas oder mit Salmiak; ferner durch Auflösen von Eisen in Salzsäure. Aus der blafsgrünen Auflösung krystallisirt es mit Wasser in blafsgrünen, zerfliefslichen Krystallen. *b*) *Eisenchlorid*, $Fe\,Cl^3$; sublimirt sich in tafelförmigen, halbmetallisch glänzenden Krystallen; zerfliefslich, sehr leicht löslich. Entsteht, wenn Eisen in Chlorgas gelinde erhitzt wird, wobei es sich entzündet; ferner durch Auflösen von Eisenoxyd in Salzsäure, oder von Eisen in Königswasser. Die Auflösung ist gelb bis dunkelbraun, sehr herbschmeckend und zersetzt sich theilweise beim Verdunsten.

Digitized by Google

Jodeisen. *a*) Das *Jodür*, FeI, bildet sich leicht in aufgelöster Form, wenn man Eisenfeile und Jod mit Wasser übergiefst. Sehr leicht löslich, blafsgrüne Krystalle mit 4Ḣ. *b*) Das *Jodid*, FeI^3, ist mit gelbrother Farbe leicht löslich.

Cyaneisen. Es gibt ein Eisencyanür und ein Eisencyanid, für sich bis jetzt nicht darstellbar, aber um so merkwürdiger durch ihre Verbindungen mit anderen Cyanmetallen. Das *Berlinerblau*, 1710 von Diesbach in Berlin entdeckt und als Farbe allgemein bekannt, ist eine Verbindung von 3 At. Eisencyanür mit 2 At. Eisencyanid, $3FeCy + 2FeCy^3$. Im reinen Zustand tief blau, mit glänzendem, kupferfarbenem Bruch, undurchsichtig, in Wasser unlöslich. Das käufliche unreine ist mehr oder weniger hell, enthält Thonerde eingemengt. In der Glühhitze wird es zerstört und liefert, in Folge seines chemisch-gebundenen und unzersetzt nicht abscheidbaren Wassers, verschiedene flüchtige Producte, unter Zurücklassung von eisenhaltiger Kohle. Wird von verdünnten, kalten Säuren nicht verändert.

Es entsteht, wenn man ein Gemenge von einem Eisenoxyd- und einem Eisenoxydul-Salz in Auflösung mit Cyankalium vermischt. Im Grofsen wird es durch Fällung eines Eisenoxyd-Salzes mit Kaliumeisencyanür oder, in weniger reinem Zustand, auf folgende Weise dargestellt: Stickstoffhaltige thierische Substanzen: getrocknetes Blut, Fleisch, Horn, Klauen, oder die bei der Salmiakgewinnung erhaltene stickstoffhaltige Kohle, werden mit Pottasche geglüht, aus der Masse das gebildete Cyankalium mit Wasser ausgelaugt, die Auflösung (*Blutlauge*) mit aufgelöstem Eisenvitriol (und gewöhnlich auch Alaun) vermischt, und der Niederschlag so lange mit frischem Wasser ausgewaschen, bis er rein blau geworden ist, worauf man ihn trocknet.

Kaliumeisencyanür (blausaures Eisenkali, Blutlaugensalz). Durch Kochen mit kaustischer Kalilauge verliert das Berlinerblau seine Farbe und wird in Eisenoxydhydrat umgewandelt, während sich darüber eine gelbe Auflösung bildet. Beim Verdunsten schiefsen daraus tafelförmige, citronengelbe Krystalle an, eine Verbindung von 1 Atom Eisen-

Digitized by Google

cyanür, mit 2 Atomen Cyankalium und 3 Atomen Wasser, $2K\,Cy + Fe\,Cy + 3\dot{H}$, welches letztere erst beim Erhitzen entweicht, und welches gerade hinreicht, um Eisen und Kalium zu Eisenoxydul und Kali zu oxydiren und das Cyan in Cyanwasserstoff zu verwandeln. Dieselbe Verbindung entsteht, unter Wasserstoffgas-Entwickelung und Bildung von Kalihydrat, wenn man Eisen mit einer Lösung von Cyankalium erhitzt, oder unter Absorption von Sauerstoff und Bildung von Kali, wenn man Eisen mit aufgelöstem Cyankalium mit der Luft in Berührung läfst. — Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird es, unter Entwickelung von viel Kohlenoxydgas, in $\dot{K}\dddot{S}$, $\dot{F}e\dddot{S}$ und schwefelsaures Ammoniumoxyd verwandelt. — Im Grofsen wird es gewonnen durch gelindes Glühen von Thierstoffen mit Pottasche und Eisen, Auslaugen der Masse und Krystallisiren; oder durch Vermischung der Blutlauge mit wenig Eisenvitriol und Krystallisiren.

Gleich wie mit dem Cyankalium, verbindet sich das Eisencyanür in derselben Proportion auch mit den meisten übrigen Cyanmetallen, und bildet so eine grofse Reihe von Doppel-Verbindungen. Die mit den Radicalen der Alkalien und alkalischen Erden sind auflöslich und krystallisirbar, und man erhält sie auf ähnliche Weise, wie die Kalium-Verbindung; die meisten übrigen sind unlöslich und entstehen alsdann als farblose oder gefärbte Niederschläge, durch Vermischung von aufgelöstem Cyaneisenkalium mit einem aufgelösten Metallsalz. — Bei Vermischung von aufgelöstem Kaliumeisencyanür mit einem aufgelösten Eisen*oxydsalz* entsteht Berlinerblau. Hierauf beruht auch die Anwendung des Cyaneisenkaliums in der Färberei.

Leitet man durch eine Auflösung von Cyaneisenkalium Chlorgas, so wird das Eisencyanür in Cyanid umgeändert, und es schiefsen nach dem Verdunsten der Auflösung schön rothe, durchsichtige, glänzende Krystalle an, eine Verbindung von 1 Atom Eisen*cyanid* mit 3 Atomen Cyankalium, ohne Wasser, *Kaliumeisencyanid*, $= 3K\,Cy + Fe\,Cy^3$. Auch mit anderen Cyanmetallen bildet das Eisencyanid, gleich

Digitized by Google

dem Cyanür, eine Reihe ähnlicher Doppel-Verbindungen. — Das rothe Cyaneisenkalium gibt mit den Eisen*oxydul*salzen Berlinerblau.

Wasserstoffeisencyanür, $2H\,Cy + Fe\,Cy$, entsteht durch Zersetzung von in Wasser vertheiltem Bleieisencyanür mit Schwefelwasserstoff. In Gestalt weifser Krystallschuppen scheidet es sich ab, wenn man eine gesättigte, luftfreie Lösung von Kaliumeisencyanür mit Salzsäure versetzt und dann eine kleine Menge Aether zumischt. Farblose, krystallinische, in Wasser leicht lösliche, sauer schmeckende und reagirende, geruchlose Masse. Ihre Auflösung bildet bei Luftzutritt Berlinerblau. Mit den Basen erzeugt sie die Doppelcyanüre. Eine ähnliche Wasserstoff-Verbindung bildet das Eisencyanid.

Schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol, $\dot{Fe}\dddot{S} + 6\dot{H}$. Blafs blaulichgrüne, klare Krystalle; verwittert in trockner Luft und wird gelb; in Wasser leicht löslich; die blafsgrüne Auflösung verwandelt sich in der Luft allmählig in braungelbe Oxydul-Oxyd-Lösung, unter Absetzung eines gelben, basischen Salzes. Verliert beim Erhitzen 42 Procent Krystallwasser und wird weifs. Verwandelt sich bei stärkerer Hitze in braunrothes Oxydsalz, welches, bei Glühhitze destillirt, in rauchende Schwefelsäure und Eisenoxyd zerlegt wird (vergl. S. 37.). — Entsteht durch Auflösung von Eisen in verdünnter Schwefelsäure. Wird wegen seiner bedeutenden Anwendung, namentlich in der Färberei, zur Dinte etc., im Grofsen gewonnen durch Rösten, Verwittern und Auslaugen der Schwefelkiese.

Schwefelsaures Eisenoxyd, $\dddot{\bar{Fe}}\dddot{S}^3$. Nicht krystallisirbare, weifse, in Wasser mit rothgelber Farbe lösliche Masse. In concentrirter Schwefelsäure unauflöslich. Wird erhalten durch Sättigung von Eisenoxyd mit Schwefelsäure und Eintrocknen, oder durch Oxydation des Oxydulsalzes. — Das Eisenoxyd bildet mit der Schwefelsäure aufserdem noch mehrere basische Salze. So ist z. B. der Ocher, der sich aus einer Vitriollösung an der Luft absetzt, *fünffach-basisches schwefelsaures Eisenoxyd*, $\dddot{\bar{Fe}}^2\dddot{S}$ oder $\dddot{\bar{Fe}}\dddot{S}^3 + 5\dddot{\bar{Fe}}$.

Schwefelsaures Eisenoxyd-Kali und -*Ammoniumoxyd*

Digitized by Google

krystallisiren beide mit Krystallwasser in blafs amethystfarbenen Octaëdern wie Alaun; auch sind sie auf dieselbe Weise wie dieser zusammengesetzt, nur dafs darin das Aluminium durch Eisen vertreten ist. Das Kali-Doppelsalz zersetzt sich schon bei $+30^{\circ}$, selbst in Auflösung.

Salpetersaures Eisenoxyd, $\overset{\cdots}{\text{Fe}}\overset{\because\because}{\text{N}}{}^{3}$. Rothbraune, nicht krystallisirbare Masse. Eisen wird von mäfsig concentrirter Salpetersäure mit grofser Heftigkeit angegriffen; in höchst concentrirter bleibt es blank und unangegriffen, und verliert durch den Contact mit ihr die Eigenschaft, Kupfer und Silber aus ihren Auflösungen metallisch zu fällen.

Salpetersaures Eisenoxydul. Eisen löst sich in sehr verdünnter, kalter Salpetersäure ohne Gas-Entwickelung zu salpetersaurem Eisenoxydul-Ammoniak auf.

Phosphorsaures Eisenoxydul, $\dot{\text{Fe}}{}^{2}\overset{\because\because}{\text{P}}$, entsteht als weifser Niederschlag, der sich an der Luft in blaues Oxyd-Oxydulsalz verwandelt. Das Salz $\dot{\text{Fe}}{}^{3}\overset{\because\because}{\text{P}} + 6\dot{\text{H}}$ kommt als Mineral in durchsichtigen, blauen Krystallen vor (Vivianit).

Phosphorsaures Eisenoxyd, $\overset{\cdots}{\text{Fe}}{}^{2}\overset{\because\because}{\text{P}}{}^{3} + 12\dot{\text{H}}$. Durch wechselseitige Zersetzung erhalten, bildet es ein weifses Pulver. Wird beim Erhitzen braun. Kaustische Kalilösung entzieht ihm nur einen Theil der Säure und verwandelt es in ein braunes basisches Salz.

Arseniksaures Eisenoxydul, $\dot{\text{Fe}}{}^{2}\overset{\because\because}{\text{As}}$, weifser Niederschlag, wird an der Luft schmutzig grün.

Arseniksaures Eisenoxyd, $\overset{\cdots}{\text{Fe}}{}^{2}\overset{\because\because}{\text{As}}{}^{3} + 12\dot{\text{H}}$. Weifser Niederschlag, ganz ähnlich dem phosphorsauren Salz. In Ammoniak mit rother Farbe löslich. Arseniksaures Eisenoxyd-Oxydul bildet in ungleichen Verbindungsverhältnissen zwei krystallisirte Mineralien, den Skorodit und das Würfelerz.

Kieselsaures Eisenoxydul bildet sich, häufig krystallisirt, in der Frischschlacke; macht einen Bestandtheil vieler Mineralien aus. Eben so das *Oxydsalz.*

Kohlensaures Eisenoxydul, $\dot{\text{Fe}}\ddot{\text{C}}$; natürlich als Spatheisenstein, in Rhomboëdern krystallisirt; gewöhnlich gemengt mit dem gleich krystallisirenden kohlensauren Kalk-, Talkerde- und Manganoxydul-Salz; farblos, häufiger gelb,

Digitized by Google

braun bis schwarz. Findet sich häufig in kohlensäurehaltigen Mineralwassern aufgelöst. Das künstlich dargestellte ist ein weifser Niederschlag, der sich an der Luft rasch in braunes, fast kohlensäurefreies Eisenoxydhydrat umändert.

Kohlensaures Eisenoxyd ist nicht in bestimmter Sättigungsstufe bekannt.

Oxalsaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\dddot{C}$; gelbes, kaum lösliches Pulver. Gibt bei gelindem Glühen Kohlensäuregas und selbstentzündliches metallisches Eisen.

Das Eisen läfst sich mit den meisten übrigen Metallen zusammenschmelzen, allein keine dieser Legirungen ist von technischer Anwendung. Einige Metalle, namentlich Silber, in sehr geringer Menge dem Stahl beigemischt, scheinen seine Eigenschaften zu verbessern.

2. Nickel.

Vorkommen. Selten; hauptsächlich in Verbindung mit Arsenik. In geringer Menge im Meteoreisen und Chrysopras.

Eigenschaften. Zwischen gelblichweifs und stahlgrau; stark glänzend; von der Härte des Eisens; vollkommen streck- und dehnbar; von 8,8 spec. Gewicht; fast so strengflüssig wie Stabeisen. Magnetisch.

Oxyde. Das Nickel hat ein dunkel grünlichgraues Oxydul, $= \dot{Ni}$, und ein schwarzes Oxyd, $= \dddot{Ni}$. Selbst in feuchter Luft bleibt das Metall blank; erhitzt läuft es mit Stahlfarben an. Das Nickeloxydul ist durch Kohle und Wasserstoffgas und durch Glühen seines oxalsauren Salzes äufserst leicht reducirbar; in starker Weifsglühhitze und in offenen Gefäfsen wird es, ohne Zusatz von Kohle, schon durch das Kohlenoxydgas im Ofen reducirt.

In Salpetersäure ist das Nickel leicht auflöslich. Die Nickeloxydulsalze und ihre Auflösungen sind grün. Kaustisches Kali schlägt daraus apfelgrünes Oxydulhydrat, kohlensaures Kali blafs apfelgrünes basisches kohlensaures Salz, Oxalsäure blafsgrünes, pulverförmiges oxalsaures Salz nieder. Ammoniak färbt die Auflösungen, ohne Fällung, blau und violett. Bei Säure-Ueberschufs werden die Nickelsalze nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt. Schwefelalkalien

Digitized by Google

fällen daraus schwarzes Schwefelnickel. Das Nickel wird aus seinen Auflösungen durch kein anderes Metall reducirt.

Das *Nickeloxydul* wird durch Glühen des Hydrats oder des kohlensauren Oxyduls erhalten. Das *Nickeloxyd* entsteht durch Berührung des kohlensauren Nickeloxyduls mit unterchlorigsaurem Natron. Von Oxalsäure und von Ammoniak wird es zersetzt, von ersterer unter Entwickelung von Kohlensäure; von letzterem unter Entwickelung von Stickgas. Es verhält sich im Ganzen wie ein Superoxyd.

Das *Cyannickel*, $Ni\,Cy$, erhalten durch Fällung eines Oxydulsalzes mit Cyankalium, ist ein blafs grünliches Pulver. Von Cyanalkalien wird es sehr leicht aufgelöst und bildet damit krystallisirende Doppelsalze von tief gelber Farbe.

Schwefelnickel, $\overset{,}{Ni}$. Die Vereinigung geschieht unter starker Feuerentwickelung. Hell messinggelb, spröde. Findet sich natürlich als ***Haarkies***.

Arseniknickel, $Ni\,As$, kommt als grauweifses, metallisch glänzendes Mineral vor. $Ni^2\,As$ bildet das am häufigsten vorkommende Nickelerz, den sogenannten *Kupfernickel*. Es ist hell kupferfarben.

Antimonnickel, $Ni^2\,Sb$, ist blafs kupferfarben, ins Violette. Kommt ebenfalls als Mineral vor.

Das Nickel wird bis jetzt nur zur Fabrication des Neusilbers, einer Legirung von Nickel, Kupfer und Zink, gebraucht. Hierzu wird es gewöhnlich in nicht ganz reinem Zustand aus der Kobaltspeise, einem aus Arseniknickel und mehreren anderen Metallen bestehenden Hüttenproduct, gewonnen.

Zur Darstellung von ganz reinem Nickel erhitzt man ein Gemenge von 1 Th. Arseniknickel (Kobaltspeise), 2 Th. Salpeter und $\frac{1}{2}$ Th. Pottasche längere Zeit bis zum Glühen, wodurch alle Metalle oxydirt und arseniksaures Kali gebildet werden, welches letztere man mit Wasser auszieht; oder man schmilzt das Arseniknickel mit dem dreifachen Gewichte Pottasche und Schwefel. Hierdurch entsteht Kalium-Sulfarseniat, welches man in Wasser auflöst, und Schwefelnickel, welches zurückbleibt. Die Oxyde werden in Salzsäure oder das Schwefelnickel in Salpetersäure aufgelöst,

Digitized by Google

wobei Schwefel zurückbleibt. In der Auflösung ist das Nickel gewöhnlich noch verunreinigt durch Kupfer, Wismuth, Eisen und Kobalt. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas werden Kupfer und Wismuth niedergeschlagen. Die davon abfiltrirte und vom überschüssigen Schwefelwasserstoff befreite Auflösung wird heifs durch kohlensaures Kali niedergeschlagen. Der Niederschlag, welcher aus kohlensaurem Nickeloxydul besteht, verunreinigt durch Kobaltoxydul und Eisenoxyd, wird ausgewaschen und mit einem Ueberschusse von aufgelöster Oxalsäure übergossen. Hierdurch bildet sich ungelöst bleibendes oxalsaures Nickeloxydul und Kobaltoxydul, und eine Auflösung von oxalsaurem Eisenoxyd, die man von ersteren abfiltrirt. Das oxalsaure Nickeloxydul, welches jetzt nur noch durch Kobaltoxydul verunreinigt ist, wird in kaustischem Ammoniak aufgelöst, und die blaue Auflösung zur Verdunstung des Ammoniaks an der Luft stehen gelassen. Während dessen schlägt sich das Nickel als blaugrünes, oxalsaures Nickeloxydul-Ammoniak nieder, das oxalsaure Kobaltoxydul aber bleibt mit rosenrother Farbe aufgelöst. Durch Glühen des oxalsauren Nickeloxyduls in einem bedeckten Tiegel erhält man reines metallisches Nickel.

1751 von Cronstedt entdeckt.

3. Kobalt.

Vorkommen. Nicht sehr häufig; hauptsächlich mit Arsenik als *Speiskobalt*, und mit Schwefel und Arsenik als *Glanzkobalt*. Fast steter Begleiter des Nickels.

Eigenschaften. Stahlgrau, stark glänzend, sehr politurfähig, hart, spröde, von 8,5 spec. Gewicht; schmilzt ungefähr so schwer wie Roheisen. Magnetisch.

Oxyde. Das Kobalt ist in der Luft unveränderlich. In Salpetersäure oxydirt es sich leicht zu einer rosenrothen Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxydul. Kaustisches Kali fällt daraus bei gewöhnlicher Temperatur ein schön *blaues* basisches Salz, welches bald schmutzig violett wird; bei Siedhitze aber entsteht ein *rosenrother* Niederschlag, welcher *Kobaltoxydulhydrat* ist. In Ammoniak ist dieses un-

Digitized by Google

unlöslich, in Ammoniaksalzen löst es sich mit brauner Farbe. Durch schwaches Glühen bei abgehaltener Luft wird es zu reinem *Kobaltoxydul*, $= \dot{\mathrm{Co}}$, welches olivengrün ist und sich an der Luft bräunt. Durch Wasserstoffgas und Kohle leicht reducirbar.

Die Kobaltoxydulsalze sind carmoisinroth, rosenroth und pfirsichblüthfarben. Ammoniak fällt daraus blaues basisches Salz, welches durch Einwirkung der Luft grün wird und sich allmählig auflöst. Bei Gegenwart eines Ammoniaksalzes werden die Kobaltoxydulsalzes nicht durch Ammoniak gefällt. Kohlensaure Alkalien bilden einen pfirsichblüthfarbenen, in der Siedhitze aber einen unrein rosenrothen Niederschlag, welcher letztere $2\dot{\mathrm{Co}}\ddot{\mathrm{C}}\dot{\mathrm{H}} + 3\dot{\mathrm{Co}}\dot{\mathrm{H}}$ ist. Phosphorsaure Alkalien fällen hell blaues phosphorsaures, kieselsaure Alkalien tief blaues kieselsaures, Oxalsäure blafs rosenrothes oxalsaures Kobaltoxydul. Schwefelwasserstoffgas fällt sie nicht; Ammonium-Sulfhydrat fällt daraus schwarzes Schwefelkobalt.

Das *Kobaltoxyd*, $\dddot{\mathrm{Co}}$, entsteht, als ein schwarzes Hydrat, durch Behandeln des Oxydulhydrats mit unterchlorigsaurem Natron. Bei gelindem Glühen verwandelt es sich in schwarzes $\dot{\mathrm{Co}}\dddot{\mathrm{Co}}$, welche Verbindung auch beim Glühen des Oxydhydrats an der Luft entsteht. Das Kobaltoxyd ist eine nur schwache Basis. Von Salzsäure wird es unter Chlor-Entwickelung aufgelöst. Mit Oxalsäure verwandelt es sich, unter Kohlensäure-Entwickelung, in rosenrothes Oxydulsalz. Das Ammoniak zersetzt es nicht.

Die Kobaltoxyde lösen sich in schmelzendem Glas mit tief blauer Farbe auf. Hierauf gründet sich die Anwendung des Kobalts als blaue Farbe zu Glas, auf Email, Porzellan und überhaupt Glasuren, und zur Darstellung der Smalte. Die *Smalte* wird auf den Blaufarbewerken bereitet durch Zusammenschmelzen der gerösteten Kobalterze mit Sand und Pottasche, und Pochen und Mahlen des tief blauen Glases. — Das schöne *Leidnerblau* (Thonerde-Kobaltoxydul) wird erhalten durch Fällung eines Gemenges von Alaun- und Kobaltsalz-Lösung mittelst Alkali's, und

Digitized by Google

Glühen des Niederschlages. Das **Rinmann**'sche *Grün* (Zinkoxyd-Kobaltoxydul) wird auf gleiche Weise, nur mit Anwendung von Zinksalz statt Alaun, dargestellt.

Kobaltchlorür. Blafsroth, mit rosenrother Farbe in Wasser löslich; bildet mit Wasser granatrothe Krystalle. Die salzsäurehaltige Lösung wird beim Erwärmen und Concentriren blau (sympathetische Dinte).

Arsenikkobalt, Co As, bildet das gewöhnlichste Kobalterz, den *Speiskobalt*. Zinnweifs, häufig krystallisirt. Ein anderes Kobalterz, welches ebenfalls bergmännisch gewonnen wird, ist der *Kobaltglanz*, $CoS^2 + CoAs$, in röthlich silberweifsen, stark glänzenden Krystallen.

Zur Darstellung von reinem Kobaltmetall aus den Kobalterzen wird dasselbe Verfahren angewendet, wie zur Reinigung des Nickels.

Die Anwendung der Kobalterze zu Smalte war schon im 16ten Jahrhundert bekannt; 1733 stellte **Brandt** das Metall daraus dar.

4. Mangan.

Vorkommen. Nicht gediegen; fast nur oxydirt; sehr verbreitet.

Darstellung. Durch Reduction eines mit Kohlenpulver gemengten Manganoxyds in dem heftigsten Gebläsefeuer. (10 Th. Oxyd mit 1 Th. Kohle und 1 Th. calcinirtem Borax in einem Kohlentiegel.)

Eigenschaften. Grauweifses, wenig glänzendes, weiches, sehr sprödes Metall, von 7,0 spec. Gewicht; höchst strengflüssig. Oxydirt sich schnell in der Luft und in Wasser (unter Wasserstoffgas-Entwickelung) und zerfällt zu einem schwarzgrünen Pulver.

Oxyde. Das Mangan hat 5 Oxydationsstufen: Oxydul, Oxyd, Superoxyd, Mangansäure und Uebermangansäure, in denen sich die Sauerstoffmengen wie 2, 3, 4, 6 und 7 verhalten.

a) *Manganoxydul*, $\dot{M}n$. Dunkel graugrünes Pulver; verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu braunem Oxyduloxyd. Wird erhalten durch Glühen von kohlensaurem Manganoxydul in Wasserstoffgas. Ist die Basis der Manganoxy-

Digitized by Google

dulsalze, aus denen es durch Kali als weifses Hydrat gefällt wird, das sich in Berührung mit der Luft schnell in schwarzbraunes Oxydhydrat verwandelt.

Die Manganoxydulsalze haben meist eine blafsrosenrothe Farbe; so z. B. das krystallisirte *schwefelsaure Manganoxydul*, erhalten durch Erhitzen von Braunstein mit Schwefelsäure, Auflösen und Krystallisiren; das natürliche, krystallisirte kieselsaure Manganoxydul (Mangankiesel). Die Auflösungen der Manganoxydulsalze geben mit kohlensauren, phosphorsauren und oxalsauren Alkalien einen weifsen, mit Kaliumeisencyanür einen röthlichweifsen, mit Ammonium-Sulfhydrat einen gelblich-fleischrothen Niederschlag. Von Schwefelwasserstoffgas werden sie nicht gefällt. Unterchlorigsaure Salze schlagen daraus schwarzbraunes Superoxydhydrat nieder.

b) *Manganoxyd*, $\dddot{\bar{\mathrm{M}}}\mathrm{n}$. Findet sich als Mineral. Schwarz. Schwache Basis; nur in wenigen Säuren ohne Zersetzung löslich. Das Manganoxydhydrat kommt als Mineral in dunkel eisenschwarzen Krystallen vor; gibt ein braunes Pulver.

Manganoxydul-Oxyd, $\dot{\mathrm{M}}\mathrm{n}\dddot{\bar{\mathrm{M}}}\mathrm{n}$; findet sich ebenfalls als Mineral krystallisirt. Das künstliche ein braunes Pulver. Wird erhalten durch heftiges Glühen des Superoxyds, oder durch Glühen des kohlensauren Oxyduls an der Luft. — Gibt mit Kieselsäure und Glasflüssen amethystfarbene Verbindungen, z. B. Amethyst.

c) *Mangansuperoxyd*, $\ddot{\mathrm{M}}\mathrm{n}$, Graubraunsteinerz, Braunstein. Stahlgraue, glänzende Krystalle oder krystallinische Massen. Es enthält 36,64 Procent Sauerstoff. Bei gelindem Glühen verliert es 9 Proc. und wird zu Oxyd, bei starkem Glühen 12 Procent und wird zu Oxyduloxyd, beim Erhitzen mit Schwefelsäure 18 Procent und wird zu schwefelsaurem Oxydul. — Wird bergmännisch gewonnen und zur Darstellung des Sauerstoffgases, des Chlors, zur Glasfabrication und als Farbe auf Porzellan und Glasuren gebraucht.

d) *Mangansäure*, $\dddot{\mathrm{M}}\mathrm{n}$. Durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen Kalihydrat und feingeriebenem Braunstein entsteht eine schwarze Masse *(mineralisches Chamäleon)*, mit der Wasser eine tief grüne Auflösung bildet, welche

Digitized by Google

an der Luft schnell durch Blau, Violett und Purpur in Roth übergeht. Die grüne Auflösung enthält mangansaures Kali, welches in grünen Krystallen, von der Form des schwefelsauren Kali's, erhalten werden kann. Wegen ihrer sehr leichten Zersetzbarkeit konnte die Mangansäure noch nicht für sich dargestellt werden.

e) Uebermangansäure, $\overset{\therefore\therefore}{\overline{\text{Mn}}}$. Die rothe Auflösung des mineralischen Chamäleons enthält übermangansaures Kali. Es krystallisirt in schwarzrothen Krystallen, von der Form des überchlorsauren Kali's, und löst sich mit tief purpurrother Farbe in Wasser auf. Es entsteht aus dem krystallisirten mangansauren Kali, wenn man dieses in reinem Wasser auflöst, oder wenn man die grüne Auflösung des Chamäleons an der Luft stehen läfst, oder mit einer verdünnten Säure vermischt, wobei sich stets Mangansuperoxyd abscheidet. Am leichtesten bildet es sich, wenn man ein inniges Gemenge von 5 Th. Kalihydrat, 3½ Th. kohlensaurem Kali und 4 Th. Braunstein bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, die Masse alsdann mit vielem Wasser kocht, und das übermangansaure Kali krystallisiren läfst. Die Auflösung der reinen Uebermangansäure in Wasser ist prächtig roth; sie kann nicht concentrirt werden, weil sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählig in Sauerstoffgas und Superoxyd zersetzt. Bei + 40° geschieht diefs sogleich. Mit organischen Substanzen zersetzt sie sich äufserst leicht, darum kann sie, so wenig wie ihre Salze und die mangansauren Salze, durch Papier filtrirt werden. Mit schwefliger Säure verwandelt sie sich unter augenblicklicher Entfärbung in schwefelsaures Manganoxydul.

Die Uebermangansäure, analog zusammengesetzt wie die Ueberchlorsäure, ist mit derselben isomorph.

***Manganchlorür*, $\text{Mn}\,\overline{\text{Cl}}$. Hell bräunliche, krystallinische, in Glühhitze schmelzbare Masse. Zerfliefslich, in Wasser leicht löslich, woraus es in Verbindung mit Wasser in rosenrothen Krystallen anschiefst. Entsteht durch Auflösung von Braunstein in Salzsäure, unter Chlor-Entwickelung.**

Der Braunstein wird schon seit den ältesten Zeiten zum

Digitized by Google

Entfärben des Glases angewendet. **Gahn** reducirte daraus zuerst das Metall.

5—7. Cerium, Lanthan, Didym.

Vorkommen. Sehr selten; stets zusammen in wenigen seltenen Mineralien; nur oxydirt, vorzüglich im *Cerit* (Silicat).

Die Eigenschaften dieser drei Metalle sind so ähnlich, dafs es bis jetzt nicht gelungen ist, sie vollständig von einander zu trennen. Was man früher unter braunem Ceroxyd verstand, ist ein Gemenge der Oxyde dieser drei Metalle. In Salzsäure löst es sich unter Chlor-Entwickelung auf. Schwefelsaures Kali fällt aus dieser Lösung alle drei Oxyde als weifse krystallinische Doppelsalze. Aus der gelben Lösung des Oxyds in Schwefelsäure fällt schwefelsaures Kali citrongelbe Doppelsalze.

Das Ceroxyd wurde 1803 von **Berzelius** und **Hisinger**, und gleichzeitig von **Klaproth** entdeckt; Lanthan und Didym 1839 und 1842 von **Mosander**.

8. Zink.

Vorkommen. Als kieselsaures und kohlensaures Zinkoxyd (Galmei); als Schwefelzink (Blende).

Gewinnung im Grofsen. Durch Destillation des gerösteten, mit Kohlenpulver gemengten Galmei's oder der gerösteten Blende in thönernen, als Retorten dienenden Gefäfsen (Muffeln oder Röhren).

Eigenschaften. Blaulichweifs, stark glänzend, von grofsblättrigem Gefüge; unter starken Hammerschlägen zerspringend; bei vorsichtigem Druck und 100° warm, völlig geschmeidig, zu Blech auswalzbar und zu Draht ziehbar. Spec. Gewicht 6,8. Schmilzt bei 360°, kocht in der Weifsglühhitze, läfst sich also destilliren.

Zinkoxyd, $\dot{Z}n$. Es ist die einzige Oxydationsstufe des Zinks. Weifses, bei jedesmaligem Erhitzen vorübergehend gelb werdendes Pulver. Das blanke Zink wird in der Luft grau; eben so bei gelindem Schmelzen. In der Glühhitze oder bei Gegenwart von Säuren zersetzt es mit grofser

Digitized by Google

Leichtigkeit das Wasser, unter Bildung von Oxyd, ist daher in den meisten Säuren löslich. Bis zum Sieden an der Luft erhitzt, entzündet sich das Zink und verbrennt mit blendend weifser Flamme zu weifsem, flockigem Oxyd (Zinkblumen). Das Oxyd ist nicht durch Wasserstoffgas reducirbar.

Schwefelzink, $\overset{,}{Zn}$. Findet sich natürlich als *Blende*, in glänzenden, durchsichtigen, gelben, rothen, braunen bis schwarzen Krystallen. Läfst sich nicht künstlich unmittelbar aus seinen Bestandtheilen zusammensetzen. Durch Reduction des schwefelsauren Salzes erhalten, bildet es ein blafsgelbes Pulver. Sehr schwer schmelzbar und oxydirbar.

S a l z e.

Farblos; schmecken widrig metallisch und sind brechenerregend. Alkalien fällen daraus weifses Zinkoxydhydrat, auflöslich in überschüssigem Alkali; die mit den stärkeren Säuren werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, aber Ammonium-Sulfhydrat fällt daraus weifses Schwefelzink. Aus seinen Auflösungen wird das Zink durch kein anderes Metall reducirt.

Chlorzink, $Zn\,\mathrm{Cl}$. Zinkspähne, in Chlorgas erhitzt, verbrennen darin unter Funkensprühen. Das Chlorzink ist grau, durchscheinend, schmelzbar, flüchtig, in der Luft zerfliefslich. Bildet sich am leichtesten durch Auflösen von Zink in Salzsäure.

Jodzink, $Zn\,I$. Beide Stoffe vereinigen sich leicht. Das Jodzink ist farblos, leicht schmelzbar, in glänzenden Krystallen sublimirbar. Zerfliefst an der Luft. In aufgelöster Form entsteht es durch Zusammenbringen von Jod und Zink mit Wasser.

Cyanzink, $Zn\,\mathrm{Cy}$. Weifses unlösliches Pulver. Wird erhalten durch Fällung von essigsaurem Zinkoxyd mit freier Cyanwasserstoffsäure. Es bildet mit anderen Cyanüren Doppelsalze, es ist daher löslich in Cyankalium, womit es eine krystallisirende farblose Verbindung bildet.

Schwefelsaures Zinkoxyd, Zinkvitriol, weifser Vitriol, $\dot{Zn}\dddot{S}+7\dot{H}$. Grofse, durchsichtige, in Wasser leichtlösliche Krystalle; schmelzen beim Erwärmen und verlieren 44 Proc.

Digitized by Google

Krystallwasser. Entsteht bei Auflösung von Zink in verdünnter Schwefelsäure. Wird im Grofsen gewonnen durch Rösten und Auslaugen blendehaltiger Erze, ist aber dann stets sehr unrein.

Kieselsaures Zinkoxyd bildet ein krystallisirtes Mineral, $= \dot{Zn}^3 \dddot{Si}$. Macht einen häufigen Gemengtheil des Galmei's aus.

Kohlensaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\ddot{C}$, natürlich als *Zinkspath* und *Galmei*. Das durch Fällung eines Zinksalzes mit kohlensaurem Alkali erhaltene weifse, pulverförmige, kohlensaure Zinkoxyd ist eine Verbindung von neutralem kohlensauren Zinkoxyd mit Zinkoxydhydrat $= 2\dot{Zn}\ddot{C} + 3\dot{Zn}\dot{H}$.

Das Zink wird erst seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts in Europa gewonnen, wiewohl es schon viel früher bekannt war.

9. Kadmium.

Vorkommen. Sehr sparsam, bis jetzt fast nur als Einmengung in den Zinkerzen. Wird in geringer Menge als Nebenproduct bei der Zinkgewinnung erhalten.

Eigenschaften. Dem Zink sehr ähnlich, jedoch weicher und auch in der Kälte vollkommen geschmeidig; spec. Gewicht 8,6. Leicht schmelzbar und flüchtiger als Zink. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu dunkelbraunem Oxyd $= \dot{Cd}$. Es ist das einzige Oxyd dieses Metalles. An der Luft zieht es Kohlensäure an und wird weifs.

Aus den Kadmiumoxydsalzen schlägt Zink das Kadmium metallisch nieder. Alkalien fällen daraus weifses Oxydhydrat, unlöslich in kaustischem Kali, und Schwefelwasserstoff pomeranzengelbes Schwefelkadmium. Letzteres ist die ausgezeichnetste Kadmium-Verbindung, die auch als schöne und haltbare Malerfarbe anwendbar ist und als krystallisirtes Mineral vorkommt. — In Zinkerzen und metallischem Zink ist die Anwesenheit des Kadmiums durch diesen gelben Niederschlag leicht zu entdecken.

1818 gleichzeitig von Stromeyer und Hermann entdeckt.

Digitized by Google

10. Zinn.

Vorkommen. Hauptsächlich als Oxyd (Zinnstein).

Gewinnung im Groſsen. Der zerkleinerte, durch Waschen und Rösten von fremdem Gestein und Erzen befreite Zinnstein wird in Schacht- oder Flammöfen mit Kohle und Zuschlägen geschmolzen, und das erhaltene Zinn durch aussaigerndes Umschmelzen bei gelinder Hitze gereinigt. — Das *Malacca-Zinn* und *englische Korn-Zinn* das reinste; folgt das *englische Blockzinn* und *sächsische* und *böhmische Bergzinn.* Die Verunreinigungen bestehen in Arsenik, Blei, Kupfer etc.

Eigenschaften. Fast silberweiſs, stark glänzend; krystallisirbar; weicher als Gold, härter als Blei; knistert beim Biegen; läſst sich in dünne Platten ausbreiten (*Stanniol*). Spec. Gewicht 7,29. Schmilzt bei 228°.

Oxyde. Das Zinn hat drei Oxydationsstufen. Es bleibt an der Luft unverändert. An der Luft geschmolzen, bedeckt es sich mit einem weiſsen Pulver, *Zinnasche* (unreines Oxyd). In der Weiſsglühhitze verbrennt es mit blendend weiſsem Licht. Es zersetzt in der Hitze und bei Gegenwart von Säuren das Wasser, wird also von Salzsäure und Schwefelsäure unter Wasserstoffgas-Entwickelung aufgelöst.

a) *Zinnoxydul*, $\dot{Sn}$. Grauschwarzes, schweres Pulver; ist leicht entzündlich und verbrennt zu weiſsem Oxyd, ist eine Salzbasis, und bildet sich bei Auflösung des Zinns in verdünnter kalter Salpetersäure, ohne Gas-Entwickelung, aber unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniak. Durch Zersetzung des Zinnchlorürs mit kohlensaurem Natron erhält man es als weiſses Hydrat. Wird dieses in concentrirter Kalilauge gelöst und damit erwärmt, so wird es in wasserfreies, schwarzes, krystallinisches Oxydul verwandelt.

b) *Zinnsesquioxyd*, $\dddot{Sn}$. Bildet sich und fällt als schleimige weiſse Masse nieder, wenn Zinnchlorür mit Eisenoxydhydrat digerirt wird.

c) *Zinnsäure*, $\ddot{Sn}$. Natürlich und krystallisirt als *Zinnstein*; in diesem Zustande bräunlichgelb, braun bis fast schwarz, mit glänzenden Flächen, sehr hart und von 6,9

Digitized by Google

spec. Gewicht; die künstlich dargestellte ist ein weifses oder gelbes, schweres, unschmelzbares Pulver. Die natürliche und die geglühte Zinnsäure ist in Säuren unauflöslich. Durch Kohle nur in starker Glühhitze reducirbar. Die Zinnsäure verhält sich zu stärkeren Säuren zugleich wie eine schwache Base. Man erhält sie durch Oxydation von Zinn an der Luft oder durch Salpetersäure, von der es mit Heftigkeit in weifse wasserhaltige Zinnsäure verwandelt wird, oder durch Fällung einer Auflösung des Zinnchlorids in Wasser, mit kohlensaurem Alkali. Je nach ihrer Bildungsweise erhält man sie in zweierlei isomerischen Zuständen.

Die Zinnsäure wird, als Zinnasche, zur Bereitung des weifsen Emails und zum Poliren beim Steinschleifen gebraucht.

Schwefelzinn. Schmelzendes Zinn vereinigt sich unter Erglühen mit Schwefel. Bleigraue, blättrige, krystallinische, spröde Masse, $= SnS$. — Durch Aufnahme von noch einmal so viel Schwefel entsteht ein aus goldfarbenen, talkartigen Schuppen bestehendes Zinnsulfid, das *Musivgold*, $= SnS^2$, bekannt durch seine Anwendung zum Bronziren. Man erhält es durch längeres, kaum bis zum Glühen reichendes Erhitzen eines Gemenges von gleichen Theilen sehr fein vertheilten Zinns, Schwefels und Salmiaks. — Im Glühen verliert das Musivgold die Hälfte seines Schwefels.

Phosphorzinn ist zinnweifs, halb geschmeidig; *Arsenikzinn* weifs, spröde, krystallinisch; *Antimonzinn* sehr spröde, krystallinisch.

Salze.

Aus den Zinnsalzen wird das Zinn durch Zink metallisch und krystallinisch gefällt. Aus den Oxydulsalzen schlägt Schwefelwasserstoff schwarzbraunes, aus den Oxydsalzen hellgelbes Schwefelzinn nieder. Kaustisches Kali fällt aus den Oxydul- und aus den Oxydsalzen weifses Oxydul- oder Oxydhydrat, beide löslich in überschüssigem Kali. In Ammoniak ist das Oxydulhydrat unlöslich, das Oxydhydrat löslich. Kohlensaure Alkalien fällen aus beiden Arten der Zinnsalze blofses Hydrat. Das gelbe Schwefelzinn, weil es ein Sulfid ist, wird von Schwefelalkalien leicht aufgelöst.

Digitized by Google

Chlorzinn. Dünn gewalztes Zinn entzündet sich von selbst in Chlorgas und verbrennt zu *Chlorid*, $= Sn\,Cl^2$. Man erhält es, indem man in zerschnittenen Stanniol trocknes Chlorgas leitet und das Chlorid dann abdestillirt. Farblose, dünne, flüchtige, stark rauchende Flüssigkeit. Verbindet sich mit Wasser zu einer krystallinischen, schmelzbaren Masse. Das *Chlorür*, $Sn\,Cl$, ist fest, grau, durchscheinend, schmelzbar. Entsteht durch Erhitzen von Zinn in Chlorwasserstoffgas. Krystallisirt mit Wasser in grofsen, klaren Krystallen, *Zinnsalz*; wird in diesem Zustand in der Färberei gebraucht und im Grofsen durch Auflösen von Zinn in Salzsäure erhalten. Reducirt viele Oxyde zu niedrigeren Oxydationsstufen oder selbst zu Metall. Wird auf eine concentrirte Zinnchlorür-Lösung eine Schicht Wasser gegossen und ein Zinnstab hineingestellt, so wird an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten Zinn in grofsen, glänzenden Prismen reducirt ausgeschieden.

Das gewöhnliche zu Geräthschaften verarbeitete Zinn enthält $\frac{1}{6}$ Blei. Wegen seiner Unschädlichkeit und schwierigen Oxydirbarkeit dient das Zinn zum Verzinnen des Kupfers und Eisenblechs. Die krystallinischen Zeichnungen (Moiré metallique) auf letzterem werden durch abwechselndes, mehrmals wiederholtes Eintauchen des verzinnten Blechs in Königswasser, Abwaschen, Eintauchen in Kalilauge, hervorgebracht.

11. Uran.

Vorkommen. Nur sparsam; stets oxydirt, besonders als Oxyd-Oxydul (Uranpecherz).

Eigenschaften. Aus dem Uranchlorür durch Kalium reducirt, bildet es eine dunkelgraue, zusammengesinterte Masse; verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit grofsem Glanz zu Oxyd-Oxydul; löst sich in verdünnten Säuren unter Wasserstoff-Entwickelung zu einer grünen Flüssigkeit auf. Das Uran hat zwei Oxyde, ein Oxydul und ein Sesquioxyd.

Uranoxydul, $\dot{U}$, ist ein aus kleinen Krystallen bestehendes schwarzes Pulver, unlöslich in allen Säuren, mit Ausnahme der Salpetersäure, wodurch es höher oxydirt wird.

Digitized by Google

Man erhält es durch Glühen des Oxyd-Oxyduls oder des Uranoxyd-Kaliumuranchlorids in Wasserstoffgas oder mit Salmiak, oder durch Erhitzen der Auflösung des Uranchlorürs in Wasser bis zum Sieden. Es wurde früher für das Uranmetall gehalten. Seine Salze sind grün.

Uranoxyd, $\dddot{\bar{U}}$, ist im isolirten Zustande schwierig darstellbar, da es als eine schwache Säure stets mit der zu seiner Abscheidung angewandten Base in Verbindung tritt. Seine Salze sind schön gelb, zum Theil mit einem Schiller in's Grüne. Alkalien bewirken in ihrer Auflösung einen gelben Niederschlag; der mit Ammoniak ist im trocknen Zustande ein lebhaft gelbes Pulver, welches beim Erhitzen, unter Entbindung von Ammoniak, Wasser und Stickgas, zu dunkelgrünem Oxyd-Oxydul wird. Er ist in kohlensaurem Ammoniak mit gelber Farbe löslich, welche Eigenschaft zur Trennung des Urans von anderen Metallen benutzt wird. Aus der etwas concentrirten Lösung scheidet sich ein Doppelsalz von kohlensaurem Uranoxyd-Ammoniumoxyd in kleinen, orangegelben Krystallen ab. — Das schwefelsaure Uranoxyd-Kali bildet lebhaft grünlichgelbe Krystalle. Der *Uranit,* ein schön gelbes, krystallisirtes Mineral, ist phosphorsaure Uranoxyd-Kalkerde; der *Chalkolith,* ein smaragdgrünes krystallisirtes Mineral, ist phosphorsaures Uranoxyd-Kupferoxyd, beide wasserhaltig.

Kaliumeisencyanür bewirkt in den aufgelösten Uranoxydsalzen einen intensiv braunrothen Niederschlag. Von Schwefelwasserstoff werden sie grün gefärbt, ohne gefällt zu werden.

Uranoxyd-Oxydul, $\dot{U}\dddot{\bar{U}}$, bildet das *Uranpecherz,* ein in derben, schweren, schwarzen Massen vorkommendes Mineral. Man erhält es durch Glühen des Uranoxyd-Ammoniaks oder des salpetersauren Uranoxyds. Von Säuren wird es nur schwer und mit grüner Farbe aufgelöst; Salpetersäure löst es leicht zu gelbem Oxydsalz auf.

Uranchlorür, $U\bar{Cl}$, sublimirt sich in dunkelgrünen Krystallen beim Glühen eines Gemenges von Uranoxydul und Kohle in Chlorgas. Löst sich unter Erhitzung und mit dunkelgrüner Farbe in Wasser; beim Kochen der Lösung ver-

Digitized by Google

wandelt es sich in niederfallendes schwarzes Oxydul und in Chlorwasserstoff. Ammoniak fällt daraus schwarzbraunes Oxydulhydrat.

Uranoxyd-Kaliumuranchlorid, $3K\mathrm{Cl} + \mathrm{U}\mathrm{Cl}^3\,\dddot{\mathrm{U}}^3$, bildet lebhaft grünlichgelbe Krystalle; wird erhalten durch Auflösen von Uranoxyd in Chlorwasserstoffsäure, Vermischen der Lösung mit Chlorkalium und Abdampfen. In Wasserstoffgas geglüht, verwandelt sich der ganze Urangehalt in schwarzes krystallinisches Oxydul.

Das Uranoxydul wird als schönste und feuerbeständigste schwarze Farbe in der Porzellanmalerei angewendet.

1789 von Klaproth entdeckt.

Digitized by Google

III. Gruppe der Metalle.

1. Blei.

Vorkommen. Am häufigsten als Schwefelblei (Bleiglanz); aufserdem als Oxyd in Verbindung mit vielen Säuren.

Gewinnung aus Bleiglanz. 1) Rösten des Bleiglanzes und Schmelzen des oxydirten Erzes mit Kohle und Kalkzuschlag, beides in einem und demselben Flammofen; oder Schmelzen des gerösteten Erzes in Schachtöfen. Die Producte sind: reducirtes Blei (*Werkblei*), Schlacke und geschmolzenes Schwefelblei (*Bleistein*), welches letztere von Neuem geröstet und geschmolzen wird. 2) Ungerösteter Bleiglanz wird in Schachtöfen mit Eisen geschmolzen, wodurch Blei, Schwefeleisen und Schlacke entstehen.

Gold- und silberhaltiges Werkblei wird auf *Treibheerden* oxydirt, wobei Gold und Silber zurückbleiben. Das abgeflossene Bleioxyd (*Bleiglätte*) wird durch Schmelzen mit Kohle wieder reducirt (das *Glättefrischen*).

Eigenschaften. Blaugrau, stark glänzend, sehr weich, abfärbend; läfst sich in dünne Blätter auswalzen, aber nicht zu sehr feinem Draht ausziehen; spec. Gew. 11,4. Schmilzt bei 322°; kocht in der Weifsglühhitze.

Oxyde. Das Blei hat vier Oxyde, ein Suboxyd, ein basisches Oxyd, ein Sesquioxyd und ein Superoxyd. — In der Luft läuft blankes Blei bald an. Beim Schmelzen bedeckt es sich mit einer grauen Haut und verwandelt sich allmählig in ein gelblichgraues Pulver, *Bleiasche*, ein Gemenge von Suboxyd und Oxyd, welches beim längeren Erhitzen vollständig zu gelbem Oxyd wird. Das Blei zersetzt nicht das Wasser, oxydirt sich aber darin bei gleichzeitiger Einwirkung der Luft, und löst sich selbst in geringer Menge in reinem Wasser auf. In Salpetersäure ist es leicht löslich, in Schwefelsäure unauflöslich. Die Bleioxyde sind durch Kohle und Wasserstoffgas sehr leicht reducirbar.

a) *Bleisuboxyd*, Pb^2O, sammtschwarzes Pulver, leicht verbrennlich, entsteht durch Erhitzen von oxalsaurem Bleioxyd ohne Luftzutritt.

Digitized by Google

b) ***Bleioxyd***, $\dot{\mathrm{Pb}}$. Gelbes schweres Pulver; in Rothglühhitze schmelzbar und zu einer gelben oder röthlichen, blättrigen, schweren Masse erstarrend. Wird in diesem Zustand, aber mit Kieselerde, Kupferoxyd etc. verunreinigt, im Grofsen als ***Bleiglätte*** erhalten; im pulverförmigen Zustand als ***Massicot***, durch gelindes Schmelzen von Blei an der Luft; ferner durch Auflösen von Blei in Salpetersäure und gelindes Glühen des krystallisirten Salzes.

Das Bleioxyd schmilzt mit Kieselsäure zu einem durchsichtigen, gelben Glase von 8 spec. Gewicht zusammen (***Bleiglas***). Es wird in grofser Menge vom Glase aufgelöst. Das farblose, bleihaltige Glas (***Flintglas***) ist schwerer, klarer und leichter schmelzbar, als gewöhnliches Glas. Kieselsaures Bleioxyd-Alkali macht aufserdem einen Hauptbestandtheil der Glasur für Töpferwaaren und Fayence aus.

Das Beioxyd wird von den Lösungen der kaustischen Alkalien aufgelöst; aus der heifs bereiteten Auflösung scheidet es sich in Krystallen ab.

b) *Sesquioxyd*, $\overset{\cdots}{\bar{\mathrm{P}}}\mathrm{b}$. Röthlichgelbes Pulver. Verbindet sich nicht mit Säuren, sondern zerfällt, in Berührung damit, in sich auflösendes Oxyd und in zurückbleibendes Superoxyd. Bildet sich beim Vermischen einer kalten Auflösung von Bleioxyd in Kali mit unterchlorigsaurem Natron.

Mennige, $\dot{\mathrm{Pb}} + \overset{\cdots}{\bar{\mathrm{P}}}\mathrm{b}$, eine Verbindung der beiden vorhergehenden Oxydationsstufen. Lebhaft rothes, schweres Pulver. Wird im Grofsen erhalten durch längeres gelindes Glühen von geschlämmtem Bleioxyd an der Luft. — Zersetzt sich in starker Glühhitze, wie das Sesquioxyd, in Oxyd und Sauerstoffgas; durch Salpetersäure in salpetersaures Oxyd und braunes Superoxyd. Wird als Farbe gebraucht.

c) *Superoxyd*, $\ddot{\mathrm{Pb}}$. Dunkelbraunes Pulver. Wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf Mennige erhalten. Zersetzt sich im Glühen wie die Mennige; entzündet beim Zusammenreiben Schwefel; wird in schwefligsaurem Gas glühend, und verwandelt sich in weifses, schwefelsaures Oxyd; gibt mit Salzsäure Chlorblei, Wasser und Chlorgas.

Schwefelblei, PbS. Als Mineral bildet es den ***Bleiglanz***; dunkel bleigrau, stark glänzend; krystallisirt in Würfeln,

Digitized by Google

nach den Würfelflächen spaltbar; von 7,585 spec. Gewicht. Viel schwerflüssiger als Blei. Leicht künstlich zu bilden; aus Auflösungen durch Schwefelwasserstoff als schwarzer Niederschlag. Verwandelt sich mit concentrirter Salpetersäure in schwefelsaures Bleioxyd.

Selenblei, Pb Se. höchst ähnlich dem Schwefelblei. Bildet die am häufigsten vorkommende Selen-Verbindung.

Antimonblei. Gleiche Gewichtstheile Blei und Antimon schmelzen zu einer spröden, blättrigen Masse zusammen. Aus 1 Theil Antimon und 8 bis 16 Theilen Blei bestehen die Buchdruckerlettern.

Salze.

Farblos; die auflöslichen schmecken süfs zusammenziehend; werden gefällt: durch Schwefelsäure und schwefelsaure Salze weifs, durch kaustische, kohlensaure, oxalsaure und phosphorsaure Alkalien weifs, durch Jodkalium gelb, durch Chlornatrium weifs, durch Schwefelwasserstoff schwarz oder braunschwarz, durch Zink metallisch in glänzenden Blättern (Bleibaum).

Chlorblei, Pb Ꞓl. Krystallisirt in weifsen, glänzenden Nadeln, schmilzt leicht zu einer weifsen, durchscheinenden Masse. In Wasser sehr schwerlöslich. Bildet sich als dicker, krystallinischer Niederschlag bei Vermischung eines aufgelösten Bleisalzes mit Salzsäure oder Kochsalzlösung.

Bleioxyd-Chlorblei bildet eine geschmolzene, schwere, krystallinische Masse von gelber Farbe; als Farbe bekannt unter dem Namen *Casler* oder *Mineral-Gelb.* Wird erhalten durch Glühen von 1 Salmiak mit 4 Mennige.

Bromblei, Pb Ƀr; — wie Chlorblei.

Jodblei, Pb Ɨ. Schön gelbes, in kaltem Wasser schwerlösliches Pulver. Krystallisirt aus der kochendheifs gemachten Lösung in goldgelben, glänzenden Schuppen.

Fluorblei, Pb F̶. Weifses, leicht schmelzbares Pulver.

Cyanblei, Pb Ꞓy, und *Bleieisencyanür*, 2 Pb Ꞓy + Fe Ꞓy; weifses Pulver.

Schwefelsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\dddot{S}$. Als Mineral in farblosen Krystallen (Bleivitriol); das künstlich dargestellte ein

weifses, unlösliches Pulver. Wird in grofser Menge als Nebenproduct bei Bereitung der essigsauren Thonerde erhalten. Als Malerfarbe untauglich.

Dithionsaures Bleioxyd, $\dot{P}b\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{S} + 4\dot{H}$. Leicht löslich und krystallisirbar.

Selensaures Bleioxyd, $\dot{P}b\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{Se}$, höchst ähnlich dem schwefelsauren.

Salpetersaures Bleioxyd, $\dot{P}b\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{N}$. Farblose, octaëdrische Krystalle, ohne Wasser; in Wasser löslich, in Salpetersäure unlöslich. Die Säure bildet aufserdem mit Bleioxyd mehrere basische Salze.

Salpetrigsaures Bleioxyd, basisches, $\dot{P}b^{2}\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{N} + 2\dot{H}$, wird in gelben, glänzenden Krystallblättern erhalten, wenn metallisches Blei im Sieden in einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd in Wasser aufgelöst wird.

Phosphorsaures Bleioxyd, $\dot{P}b^{2}\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{P}$. Weifs, unlöslich, schmelzbar. *Grün-* und *Braun-Bleierz* sind krystallisirte Verbindungen von basischem phosphorsauren (oder arseniksaurem) Bleioxyd mit Chlorblei, $= Pb\,Cl + 3\dot{P}b^{3}\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{P}$.

Arseniksaures Bleioxyd, $\dot{P}b^{2}\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{As}$, ganz ähnlich dem phosphorsauren.

Kieselsaures und *borsaures Bleioxyd*, — im geschmolzenen Zustande schwere, gelbe, durchsichtige Gläser.

Kohlensaures Bleioxyd, $\dot{P}b\,\ddot{C}$. Kommt natürlich und krystallisirt vor als *Weifsbleierz*. Das durch Fällung dargestellte ist ein schweres, weifses, in Wasser unlösliches Pulver. Das *Bleiweifs*, diese allgemein angewandte weifse Farbe, ist $\dot{P}b\dot{H} + 2$ oder $3\dot{P}b\ddot{C}$. Wird im Grofsen gewonnen: *a*) indem man aufgerollte Bleiplatten in bedeckten Töpfen der Einwirkung von Essigdämpfen aussetzt; *b*) indem man durch eine Auflösung von basischem essigsauren Bleioxyd Kohlensäuregas leitet. — Das gewöhnliche käufliche Bleiweifs ist meist mit Schwerspath oder Kreide versetzt.

Oxalsaures Bleioxyd, $\dot{P}b\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{C}$; unauflösliches weifses Pulver.

Blei-Sulfantimonit, $\overset{\prime}{P}b\,\overset{\prime\prime\prime}{Sb}$, bildet ein in bleigrauen, glänzenden Krystallen vorkommendes Mineral, den *Zinkenit*.

Das

Digitized by Google

Das Blei bildet mit mehreren Metallen Legirungen. Mit Zinn z. B. schmilzt es nach allen Verhältnissen zusammen. Gleiche Theile Blei und Zinn bilden das Schnellloth zum Löthen.

Die Blei-Verbindungen, besonders die auflöslichen, sind giftig und verursachen eine eigene Krankheit, die Bleikolik, der besonders Farbenreiber und Arbeiter auf den Bleihütten und in den Bleiweifs- und Bleizucker-Fabriken unterworfen sind.

2. Wismuth.

Vorkommen. Nicht häufig; meist gediegen; aufserdem als Schwefelwismuth.

Darstellung im Grofsen. Durch Ausschmelzen (Aussaigern) des gediegenen Wismuths bei gelinder Hitze aus der Gangart.

Eigenschaften. Weifs, in's Röthliche; von blättrig-krystallinischem Gefüge; leicht in Würfeln krystallisirend, wenig hart; spröde; 9,799 spec. Gewicht; sehr leicht schmelzbar schon bei 246°; in Weifsglühhitze flüchtig.

a) Wismuthoxyd, $\dddot{\text{Bi}}$. Entsteht durch Schmelzen des Metalls an der Luft. Am besten erhält man es durch Erhitzen des basischen salpetersauren Salzes. Gelbes Pulver, zu einer gelben, schweren Masse schmelzbar. Durch Kohle leicht reducirbar. Schwache Salzbasis; bildet sich bei Auflösung des Metalles in Salpetersäure.

Die Wismuthsalze sind farblos, und die meisten werden durch Wasser in pulverförmig niederfallendes, unlösliches basisches Salz und aufgelöst bleibendes saures zersetzt; so das krystallisirte salpetersaure, dessen Auflösung beim Eingiefsen in Wasser ein blendend weifses, krystallinisches Pulver fallen läfst, $\dddot{\text{Bi}}\,\overset{.:.}{\text{N}}^{3} + 3\dddot{\text{Bi}}$. Durch Zink wird das Wismuth metallisch niedergeschlagen; durch Schwefelwasserstoff als schwarzbraunes Schwefelwismuth; durch kaustische Alkalien als weifses Hydrat.

b) Wismuthsäure, $\overset{.:.}{\text{Bi}}$, entsteht, wenn man in ein Gemenge von sehr concentrirter Kalilauge und Wismuthoxydhydrat (erhalten durch Fällung von salpetersaurem Salz mit

Digitized by Google

überschüssiger Kalilauge) Chlorgas leitet. Die entstandene dunkelrothe Wismuthsäure wird durch Behandlung mit Salpetersäure von Kali, chloriger Säure und Wismuthoxyd befreit. In Wasser unlösliches, rothes Pulver, im Glühen zersetzbar, entwickelt mit Salzsäure Chlor. Die Lösung des wismuthsauren Kali's ist roth. Die Wismuthsäure verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Wismuthoxyd zu braunen und rothen Verbindungen.

Das Wismuth wird zum Löthen und zur Darstellung leichtflüssiger Metallgemische gebraucht. 3 Theile Wismuth, 2 Blei und 1 Zinn bilden eine so leichtflüssige Legirung, dafs sie schon in siedendem Wasser schmilzt.

3. Kupfer.

Vorkommen. Ziemlich häufig; gediegen, oxydirt, in Verbindung mit Säuren; am häufigsten als Schwefelkupfer, theils für sich, theils in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen; eines der häufigsten Kupfererze ist der Kupferkies (Schwefelkupfer mit Schwefeleisen).

Gewinnung aus schwefelkupferhaltigen Erzen. Zuerst werden die Erze geröstet, dann mit quarzhaltigen Zuschlägen geschmolzen, wodurch sich das oxydirte Eisen mit der Kieselsäure verschlackt, und ein kupferreicheres Schwefelkupfer, der *Kupferstein*, erhalten wird. Der Kupferstein wird wieder geröstet und die oxydirte Masse mit Kohle und kieselhaltigen Zuschlägen geschmolzen, wodurch das *Schwarzkupfer*, ein mit wenig Schwefel, Eisen und anderen Metallen verunreinigtes Kupfer, erhalten wird. Dieses wird zuletzt einer Reinigung *(Gaarmachen)* durch längeres Schmelzen vor einem Gebläse unterworfen. Das erstarrende Kupfer wird in Scheiben abgehoben (*Rosette-Kupfer*).

Eigenschaften. Hell röthlichbraun, stark glänzend; krystallisirt in Würfeln; sehr geschmeidig; läfst sich zu sehr feinem Draht ausziehen und zu sehr dünnen Blättchen strecken. Spec. Gewicht des geschmolzenen 8,788, des geschmiedeten 8,878. Schmilzt bei anfangender Weifsglühhitze. Bedeckt sich beim Glühen in der Luft mit einer braunen oder schwarzen, in Schuppen abspringenden Rinde von Oxyd (*Kupfer-*

Digitized by Google

hammerschlag). Bedeckt sich in feuchter Luft mit grünem kohlensauren Oxyd (*Grünspahn*). — Zersetzt nicht das Wasser, löst sich daher nicht in verdünnter Schwefelsäure auf; zersetzt aber, in Berührung mit Platin, die Salzsäure, unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Bildung von Chlorür. Leicht auflöslich in Salpetersäure.

Verbindungen des Kupfers.

Oxyde. Das Kupfer hat drei Oxyde, ein Oxydul, ein Oxyd und eine Säure; für sich bei keiner Temperatur reducirbar, aber sehr leicht durch Kohle und Wasserstoffgas.

a) *Kupferoxydul*, $\dot{\bar{Cu}}$, kommt in rothen, durchscheinenden Octaëdern als *Rothkupfererz* natürlich vor. Wird erhalten durch Schmelzen von Kupferchlorür mit kohlensaurem Natron; beim Auflösen des gebildeten Kochsalzes in Wasser bleibt das Oxydul als ein schön braunrothes Pulver zurück. Von noch schönerer Farbe wird es erhalten, wenn man Zucker in gelöstem schwefelsauren Kupferoxyd auflöst, kaustisches Kali zumischt und die blaue Lösung rasch zum Sieden erhitzt. Wird durch verdünnte Säuren in metallisches Kupfer und sich auflösendes Oxyd zersetzt. Sein Hydrat, erhalten durch Zersetzung des weifsen wasserhaltigen Chlorürs mit Kali, ist citrongelb, wird aber an der Luft rasch blau. Färbt die Glasflüsse blutroth. Besteht aus 2 Atomen Kupfer und 1 Atom Sauerstoff.

b) *Kupferoxyd*, $\dot{Cu}$. Schwarzes Pulver. Wird erhalten durch Glühen von Kupferdrehspähnen an der Luft, oder durch Auflösen von Kupfer in Salpetersäure und Glühen des Salzes, oder durch Glühen von kohlensaurem Kupferoxyd. — Bildet mit den Säuren die Kupferoxydsalze. Aus seinen Auflösungen wird es durch kaustisches Kali als schön blaues Hydrat gefällt, welches aber schon in kochendem Wasser $\frac{3}{4}$ seines Wassergehalts verliert und schwarzbraun wird. Dieses Hydrat wird als blaue Farbe gebraucht. — Das Kupferoxyd färbt die Glasflüsse grün.

c) *Kupfersäure*, $\dddot{\bar{Cu}}$, für sich nicht darstellbar, sondern nur an Basen gebunden zu erhalten, womit sie tief rothe,

Digitized by Google

höchst unbeständige Salze bildet. Entsteht durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Alkali auf Kupferoxydhydrat.

Schwefelkupfer. Ꞓu oder das dem Oxydul entsprechende findet sich natürlich und krystallisirt als *Kupferglanz;* entsteht durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit Schwefel unter Feuererscheinung. Dunkel bleigrau, weich, leicht schmelzbar. Bildet in Verbindung mit Schwefeleisen den *Kupferkies.* Der schwarze Niederschlag in Kupferoxydsalzen durch Schwefelwasserstoff ist CuS. Beim Erhitzen verwandelt es sich in Cu^2S.

Stickstoffkupfer, Cu^6N, entsteht durch Erhitzen von Kupferoxyd in Ammoniakgas bei höchstens 250° Temperatur. Schwarzes Pulver, zerlegt sich bei 300° unter Feuererscheinung in Stickgas und Kupfer.

Phosphorkupfer. Silberweifs, sehr politurfähig, spröde, sehr hart, oxydirt sich an der Luft. Kann durch unmittelbare Vereinigung, oder durch Schmelzen von Kupfer mit Knochenpulver, Sand und Kohle erhalten werden.

Arsenikkupfer, sehr ähnlich dem vorhergehenden.

Antimonkupfer, violett, metallisch glänzend, blättrig, spröde.

Salze.

Die Kupferoxydsalze sind blau oder grün, schmecken sehr unangenehm metallisch. Aus ihren Auflösungen schlagen Eisen und Zink metallisches Kupfer nieder. Durch einen galvanischen Strom wird es in krystallinischer, compacter, schmiedbarer Form gefällt. Sie werden ferner gefällt: durch Cyaneisenkalium braunroth, durch Schwefelwasserstoffgas schwarz, und mit überschüssigem Ammoniak bilden sie eine prächtig tief blaue Auflösung. — Auch das Oxydul bildet Salze; nur wenige sind bekannt; sie verwandeln sich leicht in basische Oxydsalze. Alkalien scheiden daraus gelbes Oxydulhydrat ab.

Chlorkupfer. Ein zum Glühen erhitzter dicker Kupferdraht fährt in Chlorgas zu glühen fort, indem er sich in herabschmelzendes Chlorür verwandelt. Das Chlorür, ꞒuꞒl, ist nach dem Schmelzen eine braungelbe, krystallinische

Digitized by Google

Masse; wird in der Luft grün. Als weifses Pulver oder in kleinen, glänzenden, farblosen Tetraëdern erhält man es durch Vermischen der Chloridlösung mit Zinnchlorür, oder durch Sättigen der vermischten Auflösungen von Kochsalz und Kupfervitriol mit schwefliger Säure. In Wasser unlöslich, in Salzsäure ohne Farbe löslich. — Das Chlorid, $\mathrm{Cu\bar{C}l}$, entsteht durch Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure. Die concentrirte Lösung ist grau, die verdünnte blau; gibt beim Verdunsten gelbes Chlorid, welches sich in der Hitze in Chlorür und Chlorgas zersetzt.

Kupferjodür, $\mathrm{\bar{C}uI}$, scheidet sich als weifses Pulver aus, wenn man eine mit schwefliger Säure vermischte Kupferoxydauflösung mit einer Lösung von Jodkalium vermischt und erhitzt.

Cyankupfer. Blausäure entwickelt mit dem Kupferoxydhydrat und kohlensauren Kupferoxyd Cyangas, und bildet damit ein hellgrünes krystallinisches Cyanür-Cyanid. Aus essigsaurem Kupferoxyd wird es durch freie Blausäure gefällt. Mit schwefliger Säure übergossen wird es zu weifsem Cyanür, $\mathrm{\bar{C}u\bar{C}y}$. Blausäure, zu einem Kupferoxydsalze gemischt, dem zuvor schweflige Säure zugesetzt ist, fällt daraus weifses Cyanür, in dicken, käseähnlichen Flocken. Bildet mit den Cyanalkalien farblose, krystallisirende Doppelcyanüre.

Schwefelsaures Kupferoxyd, Kupfervitriol, Cyprischer oder blauer Vitriol, $\mathrm{Cu}\dddot{\mathrm{S}} + 5\dot{\mathrm{H}}$. Grofse, blaue, durchsichtige Krystalle, oberflächlich verwitternd, in 4 Th. kalten, 2 Th. heifsen Wassers löslich. Enthält 36 Proc. Krystallwasser, nach dessen Verlust es weifs wird. Das wasserfreie Salz besteht aus gleichen Theilen Kupferoxyd und Schwefelsäure. Entsteht durch Auflösen von Kupfer in heifser Schwefelsäure. Wird im Grofsen gewonnen durch Rösten von Schwefelkupfer und Auslaugen, oder durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Kupferblech bei Zutritt der Luft. Wird hauptsächlich in der Färberei und zur Darstellung grüner und blauer Malerfarben gebraucht. — Das käufliche ist stets eisenhaltig.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak, $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}\dddot{\mathrm{S}} + 2\mathrm{\bar{N}\bar{H}}^3$

Digitized by Google

$+\dot{H}$, bildet tief blaue Krystalle. Entsteht durch Auflösen des vorigen in Ammoniak und Zumischung von Weingeist.

Schwefligsaures Kupferoxydul, $\dot{Cu}\ddot{S}+\dot{H}$, schlägt sich als ein rothes krystallinisches Pulver nieder, beim Vermischen der heifsen Auflösungen von Kupfervitriol und schwefligsaurem Kali.

Salpetersaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}+5\dot{H}$. Blaue, zerfliefsliche Krystalle.

Phosphorsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$, durch Fällung erhalten, ein grünes Pulver. Phosphorsaures Kupferoxyd bildet in verschiedenen Sättigungsgraden mehrere grüne krystallisirte Mineralien.

Arseniksaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$, ganz ähnlich dem phosphorsauren. Bildet ebenfalls in verschiedenen Sättigungsgraden mehrere krystallisirte Mineralien.

Arsenigsaures Kupferoxyd, lebhaft gelbgrünes Pulver; als Farbe Scheele's Grün genannt. Wird erhalten durch Fällung einer Kupfervitriollösung mit arsenigsaurem Kali. (Das *Schweinfurter Grün*, die schönste grüne Farbe, besteht aus arsenigsaurem und essigsaurem Kupferoxyd; wird erhalten durch Vermischen der kochendheifsen Lösungen von arseniger Säure und essigsaurem Kupferoxyd, und längeres Kochen des Niederschlags mit der Flüssigkeit.)

Kieselsaures Kupferoxyd bildet, in durchsichtigen grünen Krystallen, ein seltenes Mineral, den *Dioptas*, $=\dot{Cu}^3\dddot{Si}^2+3\dot{H}$.

Kohlensaures Kupferoxyd. Bei Fällung einer heifsen Kupferoxydlösung mit kohlensaurem Kali entsteht ein grüner Niederschlag: basisches kohlensaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}^2\ddot{C}+\dot{H}$, als Malerfarbe bekannt unter dem Namen *Mineralgrün*. Findet sich häufig als krystallinisches Mineral (*Malachit*). Wird durch Kochen mit Wasser, unter Verlust seines Wassergehalts, schwarzbraun. — Die *Kupferlasur*, ein in tief blauen Krystallen vorkommendes Mineral, ist eine Verbindung von neutralem kohlensauren Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat, $\dot{Cu}\dot{H}+2\dot{Cu}\ddot{C}$. Eine ähnliche, aber nicht dieselbe Zusammensetzung hat das als Farbe angewandte *Mineralblau*.

Digitized by Google

Oxalsaures Kupferoxyd, $\dot{C}u\,\ddot{C}$, wird durch Oxalsäure aus anderen Kupfersalzen als hellblaues, unlösliches Pulver gefällt.

Kupfer-Sulfantimonit. Die Doppelverbindung $\overset{,}{C}u^{3}\overset{,,,}{S}b + 2\overset{,}{P}b^{3}\overset{,,,}{S}b$, bildet ein bleigraues, schön krystallisirtes Mineral, den *Bournonit.*

Die Kupfersalze sind giftig, daher die Schädlichkeit aller in unverzinnten kupfernen Gefäfsen zubereiteten, besonders sauren und fetten Speisen. Das beste Gegenmittel bei solchen Vergiftungen ist der Zucker.

Das Kupfer bildet mit mehreren anderen Metallen durch ihre Anwendung sehr wichtige Legirungen, namentlich mit Gold, Silber, Zinn und Zink.

Das *Messing* und ähnliche gelbe Compositionen bestehen aus Zink und Kupfer. Das gewöhnliche Messing, welches theils durch unmittelbare Zusammenschmelzung, theils durch Schmelzen von Kupfer mit Galmei und Kohle erhalten wird, enthält ungefähr 33 Proc. Zink.

Das *Argentan* (Neusilber, Packfong) besteht aus ungefähr 1 Th. Nickel, 1 Zink und 3 Kupfer.

Das *Kanonenmetall* (Stückgut) enthält auf 10 Th. Kupfer 1 Th. Zinn, das *Glockenmetall* auf 5 Th. Kupfer 1 Th. Zinn, das stahlgraue, sehr harte *Spiegelmetall* auf 2 Th. Kupfer 1 Th. Zinn.

4. Quecksilber.

Vorkommen. Gediegen und vorzüglich als Schwefelquecksilber; sehr selten als Selenquecksilber und als Chlorür.

Gewinnung im Grofsen. Durch Destillation der Quecksilbererze mit Kalk oder Hammerschlag in eisernen Retorten; oder durch Röstung der Erze in eigenen Oefen in unmittelbarer Berührung mit dem Flammenfeuer und Condensation der Dämpfe. — Vollkommen rein erhält man es durch Destillation von Zinnober mit $\frac{1}{2}$ Eisenfeilspähnen.

Eigenschaften. Silberweifs, flüssig; erstarrt erst bei —39° zu einer geschmeidigen, zinnweifsen Masse. Spec. Gewicht 13,596. Verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur und mit Wasserdämpfen, siedet bei 360°; sein Gas ist farblos. Wird durch starkes Schütteln mit Wasser oder Reiben mit Fett in ein graues Pulver verwandelt (höchst

Digitized by Google

fein vertheiltes metallisches Quecksilber). Durch Blei, Zinn oder Wismuth verunreinigtes Quecksilber bildet beim Schütteln mit Luft auf seiner Oberfläche eine graue Haut.

Die Verbindungen des Quecksilbers werden in der Hitze alle entweder zersetzt oder verflüchtigt, und geben alle beim Destilliren mit kohlensaurem Natron metallisches Quecksilber.

Oxyde. Das Quecksilber hat ein Oxydul und ein Oxyd, beide durch bloſses Erhitzen in Metall und Sauerstoffgas zerlegbar. Lange Zeit bis nahe zum Sieden an der Luft erhitzt, bedeckt sich das Quecksilber mit rothen Krystallschuppen von Oxyd. Das Quecksilber ist auflöslich in Salpetersäure und heiſser Schwefelsäure.

a) *Oxydul*, $\dot{\overline{\mathrm{Hg}}}$. Schwarzes Pulver. Bildet sich bei Auflösung des Metalles in kalter, verdünnter Salpetersäure.

b) *Oxyd*, $\dot{\mathrm{Hg}}$. Rothes, krystallinisches Pulver, von 11 spec. Gewicht. Wird beim Erhitzen vorübergehend schwarz. In Wasser etwas löslich. Sehr giftig. Bildet sich beim Auflösen des Metalles in heiſser concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure, und wird im Groſsen bereitet durch vorsichtiges Erhitzen des salpetersauren Salzes.

Schwefelquecksilber, *a*) das *Subsulfuret*, $\overset{\prime}{\overline{\mathrm{Hg}}}$, ist ein schwarzes Pulver, beim Erhitzen sich in Sulfuret und Quecksilber zerlegend. Entsteht durch Uebergieſsen von frisch gefälltem Chlorür mit Kalium-Sulfhydrat. *b*) Das *Sulfuret*, $\overset{\prime}{\mathrm{Hg}}$, hat einen schwarzen und einen rothen Zustand. Im schwarzen erhält man es durch Zusammenreiben oder Zusammenerhitzen von Schwefel mit 6 Th. Quecksilber (Aethiops mineralis), oder durch Fällung eines Quecksilberoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff. In den rothen Zustand (in *Zinnober*) geht es über durch Sublimation der schwarzen Art, oder durch Zusammenreiben von 300 Quecksilber mit 114 Schwefel, und zehnstündiges Erhitzen des innigen Gemenges mit 500 kaustischer Kalilauge (worin 75 festes Kalihydrat) bei nie mehr als $+50°$. Der Zinnober bildet das gewöhnlichste Quecksilbererz, findet sich auch in durchsichtigen, rothen Krystallen. Der durch Sublima-

Digitized by Google

tion dargestellte bildet faserig-krystallinische, dunkelrothe Massen von 8 spec. Gewicht und scharlachrothem Pulver. Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit Schwefelflamme. Selbst in Salpetersäure unlöslich.

Stickstoffquecksilber, $Hg^3 N$, schwarzbraunes Pulver, explodirt beim Erhitzen mit grofser Gewalt und Feuererscheinung. Entsteht durch sehr langsames Erwärmen von gefälltem Quecksilberoxyd in Ammoniakgas, zuletzt bis 130°.

Salze.

Die *Oxydulsalze* sind farblos. Schweflige und phosphorige Säure, Zinnchlorür und Kupfer, fällen aus den auflöslichen metallisches Quecksilber; kaustisches Kali schwarzes Oxydul; Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelmetall; Chlorwasserstoffsäure weifses Chlorür. Die neutralen *Oxydsalze* sind farblos, die basischen gelb; sie schmecken unangenehm metallisch und sind scharfe Gifte. Kupfer fällt daraus metallisches Quecksilber; kaustisches Kali rothgelbes Oxydhydrat; schwefelsaure Salze gelbes basisches Salz; Jodkalium scharlachrothes Jodid; Schwefelwasserstoff, in unzureichender Menge zugesetzt, weifses schwefelbasisches Salz, im Ueberschufs zugesetzt, schwarzbraunes Schwefelmetall. — Ammoniak schlägt aus den Quecksilbersalzen meist basische Ammoniak-Verbindungen nieder; die von den Oxydulsalzen sind schwarz, die von den Oxydsalzen weifs.

Chlorquecksilber. *a*) *Chlorür* (Calomel, Mercurius dulcis), Hg Cl. Quecksilber absorbirt das Chlorgas; bis zum Sieden erhitzt, entzündet es sich darin. Das sublimirte Chlorür ist eine weifse, sehr krystallinische, durchscheinende, schwere Masse; geschmacklos, in Wasser unlöslich; in der Hitze, ohne zu schmelzen, flüchtig. Gibt beim Zerreiben ein blafsgelbes Pulver. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Chlorid und Metall. Wird bereitet durch Sublimation eines innigen Gemenges von Chlorid und Quecksilber. Durch Fällung von salpetersaurem Oxydul mit Kochsalzlösung dargestellt, ist es ein weifses, schweres Pulver. — *b*) *Chlorid* (Aetz- oder Quecksilber-Sublimat), Hg Cl. Wird erhalten durch Auflösen des Oxyds in Salzsäure; im

Digitized by Google

Grofsen durch Sublimation von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Kochsalz. Krystallisirt aus seiner wäfsrigen Lösung in langen, weifsen Prismen; das sublimirte bildet weifse, durchscheinende, schwere Massen. Schmilzt beim Erhitzen, kocht und sublimirt sich. In 18 Th. kalten und 12 Th. kochenden Wassers löslich. Aus der Auflösung schlägt kaustisches Kali gelbrothes Oxydhydrat nieder; kohlensaures Kali fällt daraus einen braunen Körper $= Hg€l + 3\dot{H}g$. Schwefelwasserstoffgas in unzureichender Menge in die Chloridlösung geleitet, bildet darin einen weifsen Niederschlag $= Hg€l + 2HgS$.

Ammoniak fällt aus der Quecksilberchloridlösung eine weifse, unlösliche Verbindung von Chlorid mit Quecksilber-Amid $= Hg€l + Hg\text{N}H^2$. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Aus einer mit Salmiak vermischten Quecksilberchloridlösung wird durch kohlensaures Alkali ein ähnlicher weifser Körper, der *weifse Praecipitat*, gefällt $= (Hg€l + \text{N}H^3) + (Hg€l + Hg\text{N}H^2)$? der beim Erhitzen schmilzt und sich unter Kochen zersetzt.

Das Quecksilberchlorid bildet mit vielen anderen Chlormetallen Doppelchlorüre. — Höchst giftig; Eiweifs das beste Gegenmittel.

Quecksilber-Bromür und *-Bromid*, höchst ähnlich den beiden Chlorverbindungen.

Jodquecksilber. Die Vereinigung geht durch blofses Zusammenreiben vor sich. Bei 25 Metall und 16 Jod entsteht das dunkelgelbgrüne *Jodür*, HgI. Das *Jodid*, HgI, ist schön scharlachroth, sublimirbar. Es krystallisirt in zweierlei Formen, in der einen ist es schön roth, in der anderen hellgelb. Auch im geschmolzenen Zustand ist es gelb. Am sichersten zu erhalten durch Fällung der Chloridlösung mit Jodkalium. In den Lösungen beider Salze ist es ohne Farbe löslich.

Cyanquecksilber, $Hg€y$. Durch Auflösen von Quecksilberoxyd in verdünnter Cyanwasserstoffsäure. Farblose, 4seitige Prismen, in Wasser löslich. Höchst giftig. In der Hitze in Metall und Cyangas zerfallend, dient daher zur Darstellung des letzteren (s. Cyan). Wird weder von Al-

Digitized by Google

kalien noch Sauerstoffsäuren zersetzt. Das *Cyanür* nicht darstellbar.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\dddot{S}$. Durch Kochen von Quecksilber mit Schwefelsäure entsteht das neutrale Salz als eine weiſse Salzmasse. Durch heiſses Wasser zerfällt es in sich auflösendes saures, und ungelöst bleibendes basisches Salz $= \dot{Hg}^3\dddot{S}$, ein schön gelbes Pulver.

Salpetersaures Quecksilberoxydul, $\dot{\overline{Hg}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{N}}$. Das neutrale bildet farblose Krystalle und entsteht durch Auflösen des Metalles in kalter überschüssiger Säure. Zerfällt mit viel Wasser in ein auflösliches saures, und ein unlösliches basisches Salz. Ammoniak fällt aus der Auflösung eine schwarze Ammoniak-Verbindung, den sogenannten *Mercurius solubilis Hahnemanni*, $\dot{\overline{Hg}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{N}} + \dot{\overline{Hg}}\overline{N}\overline{H}^3$.

Salpetersaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{N}}$, entsteht durch Auflösen des Metalles in kochender Salpetersäure. Das neutrale Salz krystallisirt nicht; die anschieſsenden Krystalle sind ein basisches Salz. Wasser schlägt aus der Auflösung noch ein anderes basisches Salz nieder.

Oxalsaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}^2\dddot{\overline{C}}$, durch Fällung des salpetersauren Salzes mit Oxalsäure. Weiſser Niederschlag. Detonirt heftig beim Erhitzen.

Knallsaures Quecksilberoxydul (Knallquecksilber), $\dot{\overline{Hg}}C^4\overline{N}O^3 + \dot{\overline{Hg}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{N}}$? Weiſse, seidenglänzende Nadeln. Explodirt durch Reiben, Schlagen oder Erhitzen mit betäubendem Knall und auſserordentlicher Gewalt. Kali scheidet daraus nur die Hälfte des Quecksilbers als Oxydul aus und bildet explodirendes $\dot{K}C^4\overline{N}O^3 + \dot{\overline{Hg}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{N}}$? Wird zur Verfertigung der Zündhütchen für die Percussionsgewehre gebraucht. Seine Darstellung erfordert wegen der Gefahr, die damit verbunden ist, die gröſste Vorsicht.

Amalgame. Das Quecksilber vereinigt sich mit vielen anderen Metallen in bestimmten Proportionen zu krystallisirbaren Verbindungen, die aber stets in überschüssigem Quecksilber auflöslich sind. 1 Kalium bildet mit 90 Quecksilber, unter Wärmeentwickelung, ein festes, zinnweiſses

Digitized by Google

Gemische. *Natrium* vereinigt sich mit Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Feuererscheinung. *Eisen* amalgamirt sich nicht unter gewöhnlichen Umständen; *Kupfer* ebenfalls nur schwierig. *Wismuth*, *Blei*, *Zinn*, *Zink* und *Kadmium* werden leicht vom Quecksilber aufgelöst, und bilden, je nach der vorherrschenden Menge des einen oder des anderen Metalles, halbflüssige, weiche oder feste Amalgame.

Die meisten Quecksilber-Verbindungen sind starke Gifte; am gefährlichsten sind das Oxyd, die Oxydsalze, das Chlorid und das Cyanid. Nicht minder schädlich und gefährlich wirkt der Dampf des metallischen Quecksilbers, dem besonders die Spiegelbeleger, Vergolder und Barometermacher ausgesetzt sind.

Das Quecksilber dient zum Spiegelbeleg, zur Silbergewinnung (Amalgamationsprocefs), zum Füllen der Barometer und Thermometer, zum Vergolden und zur Darstellung des Knallquecksilbers, des Zinnobers und mehrerer sehr wichtigen Arzneimittel.

5. Silber.

Vorkommen. Gediegen; in Verbindung besonders mit Schwefel, seltener mit Selen, Tellur, Arsenik, Antimon, Chlor, Brom und Jod, niemals als Oxyd.

Gewinnung. Sie ist nach der Beschaffenheit der Erze sehr verschieden. Gediegenes Silber wird aus sehr reichen Erzen mechanisch ausgeschieden. Gewöhnlich aber ist man genöthigt, das in ärmeren Erzen zerstreute Silber in Blei anzusammeln, *a*) indem man die Silbererze mit gerösteten Bleierzen (Bleiglanz) zusammenschmilzt, *Bleiarbeit; b*) indem man sehr arme Silbererze mit Schwefelkies schmilzt, und das dadurch entstandene silberhaltige Schwefeleisen, *Rohstein*, nach dem Rösten mit Bleierzen zusammenschmilzt, *Roharbeit; c*) indem man das aus silberhaltigen Kupfererzen erhaltene Schwarzkupfer mit Blei zusammenschmilzt, und aus dem erstarrten Gemische nachher durch vorsichtig geleitetes Erhitzen silberhaltiges Blei ausschmilzt, *Saigerung*. — Das auf die eine oder andere Weise erhaltene

Digitized by Google

silberhaltige Werkblei wird auf den *Treibheerden abgetrieben*, wobei sich das Blei, nebst anderen beigemischten Metallen, oxydirt und als *Glätte* theils abfliefst, theils in den Heerd dringt, und das Silber zurückbleibt, welches zur letzten Reinigung noch einmal an der Luft geschmolzen wird, *Feinbrennen*. — Aus bleifreien Erzen wird an einigen Orten das Silber durch Quecksilber ausgezogen, und dieses nachher davon abdestillirt, *Amalgamation*. Die schwefelsilberhaltigen Erze werden in dieser Absicht mit Kochsalz gemengt und geröstet, wodurch Chlorsilber entsteht, und darauf die Masse mit Wasser, Eisen und Quecksilber bewegt, wobei das Silber reducirt und vom Quecksilber aus der Masse ausgezogen wird. Das vom überschüssigen Quecksilber durch Auspressen befreite Amalgam wird destillirt. Auch kann das Chlorsilber aus jener Masse mit Kochsalzlösung ausgezogen werden.

Eigenschaften. Das weifseste Metall, stark glänzend; in Octaëdern krystallisirend; weicher als Kupfer, härter als Gold, hell klingend; sehr streck- und dehnbar: 1 Gran gibt einen 400 Fufs langen Draht. Spec. Gew. 10,474; schmilzt leichter als Kupfer; absorbirt beim Schmelzen Sauerstoffgas, welches beim Erstarren wieder entweicht, daher das *Spratzen des Silbers*.

Oxyde. Das Silber oxydirt sich weder in feuchter Luft, noch beim Glühen oder Schmelzen an der Luft oder in Sauerstoffgas, und seine Oxyde sind durch Erhitzen für sich leicht zersetzbar. Es ist in Salpetersäure und heifser Schwefelsäure auflöslich, wodurch sich Oxyd bildet. Es hat aufserdem ein schwarzes Oxydul, $\dot{A}g$, und ein Superoxyd.

Das *Silberoxyd*, $\dot{A}g$, ist ein braunes, schweres Pulver; wird erhalten durch Fällung des salpetersauren Salzes mit kaustischem Kali. Schwarz und krystallinisch erhält man es durch Kochen von frisch gefälltem Chlorsilber mit concentrirter Kalilauge.

Das Silberoxyd verwandelt sich in Berührung mit Ammoniak in einen schwarzen, pulverigen Körper, der durch Reiben, Stofs, zuweilen schon durch die leiseste Berührung, selbst unter einer Flüssigkeit, mit der furchtbarsten

Digitized by Google

Gewalt explodirt. Dieses Knallsilber ist oder enthält wahrscheinlich Stickstoffsilber.

Schwefelsilber, AgS. Es bildet ein krystallisirtes Mineral, den *Silberglanz*: es entsteht sehr leicht durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Silber. Dunkel bleigrau, geschmeidig, von 7,0 spec. Gewicht. Das Anlaufen des Silbers in der Luft beruht auf der oberflächlichen Bildung von Schwefelsilber.

Salze.

Farblos, metallisch schmeckend, giftig. Zink, Kupfer, Quecksilber und mehrere andere Metalle, so wie schwefelsaures Eisenoxydul, schlagen aus den aufgelösten metallisches Silber nieder; Schwefelwasserstoffgas schwarzbraunes Schwefelsilber; Salzsäure und lösliche Chlormetalle weifses, käsiges Chlorsilber, am Lichte sich schwärzend. Ammoniak, in sehr kleiner Menge zugesetzt, fällt Silberoxyd, löslich in dem geringsten Ueberschufs von Ammoniak; in sauren Auflösungen entsteht kein Niederschlag.

Chlorsilber, Ag€l. Kommt als Mineral krystallisirt vor. Entsteht durch unmittelbare Einwirkung von Chlor auf Silber; wird am leichtesten erhalten durch Fällung eines aufgelösten Silbersalzes mit Salzsäure. Weifser, wie geronnener Niederschlag; nach dem Trocknen weifses, unlösliches Pulver, am Lichte schnell violett und schwarz werdend. Schmilzt leicht zu einer gelben, durchsichtigen Flüssigkeit, erstarrt beim Erkalten zu einer grauen, durchscheinenden, krystallinischen, etwas zähen Masse, von 5,5 spec. Gewicht. In Ammoniak auflöslich, daraus in Octaëdern krystallisirend. Wird in Berührung mit säurehaltigem Wasser und Zink oder Eisen, oder durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali, oder, frisch gefällt, durch Kochen mit kaustischer Kalilauge und Traubenzucker sehr leicht zu metallischem Silber reducirt.

Wegen der absoluten Unlöslichkeit des Chlorsilbers wird das Silber aus seinen verdünntesten Auflösungen durch Salzsäure oder lösliche Chlormetalle niedergeschlagen, welche Eigenschaft man bei chemischen Untersuchungen zur Ent-

Digitized by Google

deckung von Silber, und umgekehrt zur Entdeckung von Chlor und quantitativen Bestimmung von Silber und Chlor benutzt. Man benutzt sie ferner zur Darstellung von chemisch reinem Silber aus gewöhnlichem kupferhaltigen, welches man in Salpetersäure auflöst, durch Kochsalz als Chlorsilber niederschlägt, auswäscht, und auf eine der oben angegebenen Arten reducirt.

Bromsilber, $Ag\bar{B}r$, gelblicher Niederschlag, sehr leicht schmelzbar zur durchsichtigen gelben Masse; durch Chlorgas leicht zersetzbar.

Jodsilber, $Ag\bar{J}$. Blafsgelb im Uebrigen dem Chlorsilber höchst ähnlich, aber kaum löslich in Ammoniak, — ein Mittel, um Jod und Chlor zu trennen.

Cyansilber, $Ag\bar{C}y$, weifser, käseähnlicher Niederschlag; wird aus den löslichen Silbersalzen durch freie Blausäure gefällt. Löslich in den Cyanüren der Alkalimetalle zu krystallisirenden Doppelcyanüren, deren Lösung zur galvanischen Versilberung dient.

Schwefelsaures Silberoxyd, $\dot{A}g\dddot{S}$; kleine glänzende, sehr schwerlösliche Krystallnadeln.

Salpetersaures Silberoxyd, $\dot{A}g\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$; wasserhelle, in der Luft unveränderliche Krystalle, in Wasser leicht löslich; enthält kein Wasser. Schmilzt leicht und erstarrt krystallinisch (*Höllenstein*). Wirkt ätzend giftig, zerstört organische Stoffe und schwärzt sie. Wird erhalten durch Auflösen von reinem Silber in mäfsig starker Salpetersäure.

Phosphorsaures Silberoxyd, $= \dot{A}g^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$. Gelber Niederschlag. Entsteht durch Fällung eines Silbersalzes mit ungeglühtem phosphorsauren Natron. Geglühtes gibt einen weifsen Niederschlag, $= \dot{A}g^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$. (Vergl. S. 48 und 102.).

Arseniksaures Silberoxyd, $\dot{A}g^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{A}s}$. Brauner Niederschlag.

Arsenigsaures Silberoxyd, $\dot{A}g^2\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{A}s}$. Entsteht als lebhaft gelber Niederschlag, selbst bei sehr grofser Verdünnung, beim Vermischen von arsenigsaurem Alkali mit salpetersaurem Silberoxyd.

Kohlensaures Silberoxyd, $\dot{A}g\ddot{C}$, gelblich weifses Pulver.

Digitized by Google

Oxalsaures Silberoxyd, $\dot{A}g\dddot{C}$, weifses Pulver; wird durch freie Oxalsäure aus den Silbersalzen gefällt. Verpufft beim Erhitzen.

Cyansaures Silberoxyd, $\dot{A}g\dot{C}y$. Weifses, fast unlösliches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne Explosion.

Knallsaures Silberoxyd, $\dot{A}g\,C^4 N O^3 + Ag N$? Kleine, weifse Krystallnadeln. Explodirt durch Reiben, Schlag oder Erhitzen, oft schon durch blofse Berührung, selbst unter Wasser, mit noch gröfserer Gewalt als das Quecksilbersalz. Alkalien scheiden nur den halben Silbergehalt als Oxyd daraus ab unter Bildung von explodirendem $\dot{K}C^4 N O^3 + Ag N$?

Silber-Sulfarsenit, $\overset{\prime}{A}g^3 \overset{\prime\prime\prime}{A}s$, bildet ein dunkelrothes, durchscheinendes, krystallisirtes Mineral, das *lichte Rothgiltigerz*.

Silber-Sulfantimonit, $\overset{\prime}{A}g^3 \overset{\prime\prime\prime}{S}b$, ein halb metallisch glänzendes, krystallisirtes Mineral, das *dunkle Rothgiltigerz*.

Silberlegirungen. Die meisten der vorhergehenden Metalle lassen sich mit Silber zusammenschmelzen, allein aufser dem Silberamalgam und dem Kupfer-Silber ist keines dieser Gemische von Merkwürdigkeit oder Anwendung. Das *Silberamalgam* findet sich als seltenes Mineral krystallisirt. Künstlich erhält man es krystallisirt, wenn man Quecksilber in aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd liegen läfst.

Kupfer und Silber lassen sich nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen; die Gemische sind weifs, bis blafs kupferroth, und härter als reines Silber. Alles verarbeitete Silber ist mit Kupfer versetzt. Der Silbergehalt wird durch das Wort *löthig* ausgedrückt; eine Mark Münzgewicht hat nämlich 16 Loth (1 Loth = 18 Grän), und ein Gemische aus 15 Loth Silber und 1 Loth Kupfer nennt man 15*löthiges* Silber, aus 12 Loth Silber und 4 Loth Kupfer, wie z. B. die Thalerstücke, 12*löthiges* Silber, u. s. w. — Die Oberfläche von verarbeitetem kupferhaltigen Silber wird durch das *Weifssieden* mit Weinstein, Kochsalz und Wasser, oder mit verdünnter Schwefelsäure, weifser gemacht.

Um den Silbergehalt eines verarbeiteten Silbers leicht zu finden, hat man zweierlei technische Verfahrungsweisen: 1) die *Cupellation*. Die abgewogene Probe wird mit dem viel-

Digitized by Google

vielfachen Gewicht Blei auf der *Kapelle*, einer kleinen aus Knochenasche und ausgelaugter Holzasche verfertigten Schüssel, in der *Muffel* des *Cupellirofens* abgetrieben, d. h. so lange unter dem Zutritt der Luft geschmolzen, bis sich alles Blei mit allem Kupfer oxydirt und in die Masse der Kapelle eingezogen hat, und der reine Silbergehalt der Probe, zu einem Korn zusammengeschmolzen, auf der Kapelle zurückgeblieben ist. — 2) Die abgewogene Probe wird in reiner Salpetersäure aufgelöst, und das Silber durch Kochsalzauflösung von bekanntem Salzgehalt niedergeschlagen. Aus der Menge (dem Maafs) der verbrauchten Salzauflösung wird der Silbergehalt der Probe berechnet.

Aus allem verarbeiteten, kupferhaltigen Silber, z. B. alter Münze, wird im Grofsen das Silber durch Auflösung des Gemisches in heifser Schwefelsäure in Platinkesseln, und Fällung des Silbers durch hineingestelltes Kupfer abgeschieden, wobei man Kupfervitriol als Nebenproduct gewinnt.

6. Platin.

Vorkommen. Hauptsächlich in Südamerika und am Ural. Nur gediegen; seltener rein, gewöhnlich mit kleinen Beimischungen von Palladium, Iridium, Ruthenium, Rhodium, Osmium, Eisen und Kupfer; in Gestalt kleiner, abgeplatteter Körner oder gröfserer Klumpen von 17,7 spec. Gewicht, gemengt mit Körnern von Gold, Osmium-Iridium, Chromeisen, Titaneisen, Hyacinthen, Spinellen etc. in den Platinsand-Lagern.

Darstellung. Die Platinkörner oder das rohe Platin enthält im Durchschnitt ungefähr 80 Proc. reines Platin. Für die Verarbeitung desselben müssen die anderen Metalle, wenigstens die Hauptmenge derselben, weggeschafft, und dasselbe in einen Zustand versetzt werden, in welchem es sich, da es nicht schmelzbar ist, auf andere Weise in eine zusammenhängende Masse vereinigen läfst. — Das rohe Platin wird in Königswasser aufgelöst, wobei ein schwarzes Pulver (Iridium, Ruthenium und Osmium-Iridium) ungelöst bleibt. Die rothgelbe Auflösung wird mit Natron neutralisirt, und das Palladium durch Cyanquecksilber niederge-

Digitized by Google

schlagen. Nachdem sie mit etwas Salpetersäure sauer gemacht worden, um die Fällung von Iridium zu verhindern, wird so lange Salmiak-Auflösung zugegossen, als noch ein gelber Niederschlag entsteht. Dieser ist Chlorplatin-Ammonium (Platinsalmiak); er wird abfiltrirt, einige Male ausgewaschen und getrocknet. In der Auflösung sind, nebst etwas Platin, die übrigen Metalle zurückgeblieben.

Durch gelindes Glühen liefert der Platinsalmiak metallisches Platin, in Gestalt einer grauen, schwammigen, weichen Masse (Platinschwamm). Derselbe wird unter Wasser zu sehr feinem Pulver zerrieben, in einer eisernen Form vermittelst einer Presse äufserst stark zusammengeprefst, der erhaltene Kuchen darauf weifsglühend gemacht und glühend vorsichtig gehämmert, bis er vollkommen geschmeidig und schmiedbar geworden ist.

Eigenschaften. Farbe zwischen stahlgrau und silberweifs; weniger glänzend als Silber; härter als Kupfer; sehr geschmeidig, in höchst feinen Draht ausziehbar. Spec. Gewicht 21,5. In der Weifsglühhitze schweifsbar; im heftigsten Essenfeuer für sich unschmelzbar; schmilzt aber in der durch Sauerstoffgas angefachten Weingeistflamme, im Knallgasgebläse und durch starke galvanische Ströme. — Wird, als Platinschwamm, in Berührung mit einem Gemenge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, glühend und entflammt die Gase, bewirkt die Vereinigung von schwefligsaurem Gas und Sauerstoffgas, die Bildung von Ammoniak aus Stickoxyd und Wasserstoffgas, die Bilduug von Salpetersäure aus Ammoniak und Sauerstoffgas.

Das Platin ist bei keiner Temperatur auf unmittelbare Weise oxydirbar, es vereinigt sich überhaupt nur schwierig mit den Metalloïden, und fast alle diese Verbindungen sind in der Glühhitze wieder zersetzbar. Es hat zwei sehr schwach basische Oxyde, ein Oxydul $= \dot{Pt}$ und ein Oxyd $= \ddot{Pt}$, beide schwarz, und eben so viel entsprechende Schwefel- und Chlor-Verbindungen.

Das *Platinchlorid*, $PtCl^2$, bildet sich durch Auflösen des Metalles in Königswasser. Nach dem Abdampfen kry-

Digitized by Google

stallinische rothbraune Masse, mit rothgelber Farbe in Wasser löslich (Platinauflösung). Aus dieser Auflösung schlagen sowohl die Ammoniumsalze, als die Kaliumsalze, ein schön gelbes, sehr wenig lösliches Pulver nieder: *Ammonium-Platinchlorid* (Platinsalmiak), $NH^4 Cl + Pt Cl^2$, und *Kalium-Platinchlorid* $K Cl + Pt Cl^2$. Das Ammoniumsalz hinterläfst beim Glühen 44,32 Procent Platin; 100 Th. Kaliumsalz entsprechen 19,33 Th. Kali und 40,40 Platin. Beide Salze krystallisiren bei langsamer Abscheidung in kleinen gelben Octaëdern. Da das Chlorplatinnatrium leicht löslich ist, und Natriumsalze also in der Platinauflösung keinen Niederschlag bewirken, so benutzt man diese Verschiedenheit bei Analysen zur Unterscheidung und Trennung von Kali und Natron.

Die Platinchloridlösung wird nicht durch kaustisches, kohlensaures oder oxalsaures Natron gefällt. Sulfhydrate fällen daraus schwarzbraunes Schwefelplatin, Zink, und in der Wärme auch weinsaures und ameisensaures Natron reduciren daraus das Platin als schwarzes Pulver.

Das *Chlorür*, $Pt Cl$, entsteht, unter Chlorentwickelung, durch starkes Erhitzen des Chlorids. Dunkelgraugrünes Pulver, in Wasser unlöslich, löslich in heifser, kaustischer Kalilauge. Wird zu dieser Auflösung Alkohol gemischt, so schlägt sich, unter heftiger Entwickelung von Kohlensäuregas, ein sammtschwarzes, schweres Pulver nieder, welches metallisches Platin ist. In diesem Zustande hat es die merkwürdige Eigenschaft, mit Weingeist befeuchtet, glühend zu werden und denselben in Essigsäure zu verwandeln. In noch höherem Grade als der Platinschwamm, hat es dabei die Eigenschaft, mit Wasserstoffgas glühend zu werden, von dem es, so wie von anderen Gasen, ein sehr grofses Volumen einsaugt.

Wird das Platinchlorür lange Zeit mit kaustischem Ammoniak erhitzt, so löst es sich allmählig auf. Die Lösung setzt beim Verdunsten eine blafsgelbe Verbindung in kleinen Krystallen ab. Diese ist das Chlorür von einem sehr merkwürdigen Körper, bestehend aus Platinamid verbunden mit Ammonium $= NH^2 Pt + NH^4$. Jenes Chlorür ist

$NH^2Pt + NH^4Cl$. Vom Chlor getrennt, verwandelt er sich in $NH^2Pt + \dot{N}H^4$, eine farblose, zerfliefsliche Masse, die eine starke Basis ist, stark alkalisch schmeckt und reagirt, aus der Alkalien kein Ammoniak entwickeln, und die als Ganzes mit allen Säuren krystallisirbare Salze bildet.

Erwärmt man das Chlorür dieser Basis mit Salpetersäure, so bildet sich das krystallisirende salpetersaure Salz von einem anderen ähnlichen, stark basischen Körper, $= NH^2PtCl + \dot{N}H^4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, also Ammoniumoxyd verbunden mit Platinchlorür-Amid, aus dem Alkalien ebenfalls kein Ammoniak entwickeln, und der mit allen Säuren meist krystallisirende Salze bildet.

Kalium-Platincyanür, $KCy + PtCy + 3\dot{H}$, entsteht durch Erwärmen des Chlorürs mit einer Lösung von Cyankalium. Lange Prismen, bei durchfallendem Licht gelb, bei auffallendem lebhaft hellblau, wasserfrei orangegelb; leicht löslich. Chlorgas in die Lösung geleitet, verwandelt es in $2KCy + PtCy^2$. Kleine kupferrothe, metallglänzende Prismen, ohne Farbe in Wasser löslich.

Das Platin vereinigt sich leicht mit den übrigen Metallen. Aus diesem Grunde, und weil die meisten dieser Legirungen leicht schmelzbar sind, hat man sich zu hüten, mit glühenden Platingefäfsen andere Metalle oder Verbindungen, aus denen sich dieselben reduciren können, in Berührung zu bringen. Eben so wenig darf man sie oft und lange zwischen Kohlen glühen, weil sie durch Aufnahme von Kiesel aus der Asche ganz spröde und brüchig werden. Man kann Platin in Berührung mit Kohle in einem Thontiegel im Essenfeuer schmelzen, weil es dabei zu schmelzbarem, sprödem Kieselplatin wird.

Die Unveränderlichkeit des Platins im Feuer und seine Unlöslichkeit in den meisten Säuren, verbunden mit seiner Härte und Schmiedbarkeit, machen es zu einem für chemische Geräthschaften ganz unentbehrlichen Metall. Besonders wichtig ist seine Anwendung zu Destillirblasen bei der Schwefelsäure-Fabrication geworden.

Das rohe Platin kam zuerst 1741 nach Europa.

Digitized by Google

7. Palladium.

Vorkommen. Höchst selten in einzelnen Körnern unter dem rohen Platin. In geringer Menge im rohen Platin, so wie in brasilianischem Waschgold. Auch bei Tilkerode auf dem Harz.

Eigenschaften. In Farbe, Glanz und Geschmeidigkeit dem Platin sehr ähnlich. Spec. Gewicht 11,8. Fast so strengflüssig wie Platin. Läuft beim Erhitzen an der Luft stahlblau an; beschlägt sich in der Weingeistflamme mit Rufs, und wird durch Aufnahme von Kohle spröde. Löst sich in kalter Salpetersäure ohne Gasentwickelung auf. Seine Oxyde sind $\dot{\bar{\mathrm{P}}}\mathrm{d}$, $\dot{\mathrm{P}}\mathrm{d}$ und $\ddot{\mathrm{P}}\mathrm{d}$; für sich reducirbar. In Königswasser löst es sich mit dunkelbrauner Farbe zu Chlorid. Beim Abdampfen wird es zu dunkelbraunem, zerfliefslichem Chlorür, $\mathrm{Pd}\overline{\mathrm{Cl}}$. Ammoniak fällt aus seiner Lösung schön fleischrothes $\mathrm{Pd}\overline{\mathrm{Cl}} + \overline{\mathrm{N}}\overline{\mathrm{H}}^3$. Dieses ist löslich in kaustischem Ammoniak, woraus dann Salzsäure eine citrongelbe Verbindung fällt. *Kalium-* und *Ammonium-Palladiumchlorid*, erhalten durch Erhitzen des Chlorürs mit Königswasser unter Zusatz von $\mathrm{K}\overline{\mathrm{Cl}}$ oder $\overline{\mathrm{N}}\overline{\mathrm{H}}^4\overline{\mathrm{Cl}}$, sind zinnoberrothe, krystallinische Pulver, in Wasser kaum löslich.

1803 von Wollaston im Platin entdeckt.

8. Iridium.

Vorkommen. Zu 1 bis 5 Proc. im rohen Platin. In besonderen Körnern als Osmium-Iridium unter dem rohen Platin; am seltensten als platinhaltiges Iridium in Körnern von 23 spec. Gewicht.

Eigenschaften. Nur im zusammengesinterten, nicht im geschmolzenen Zustand bekannt, da es selbst im Sauerstoffgasgebläse unschmelzbar ist. Grauweifs, durch Poliren stark glänzend. In allen Säuren, selbst in Königswasser, unlöslich. Mit Chlornatrium innig gemengt und in Chlorgas schwach geglüht, bildet es ein in Wasser lösliches Doppelchlorid.

Das *Iridiumchlorid*, $\mathrm{Ir}\overline{\mathrm{Cl}}^2$, erhält man in dunkel rothbrauner Lösung, wenn man Iridiumpulver durch Glühen mit einem Gemenge von Kalihydrat und Salpeter in Ses-

Digitized by Google

quioxydul, $\overset{\cdots}{Ir}$, verwandelt, dieses auswäscht und in der Wärme in concentrirtem Königswasser auflöst. Salmiak fällt daraus dunkelrothes Ammonium-Iridiumchlorid, löslich in verdünnter heifser Salzsäure, woraus es sich in schwarzen Octaëdern absetzt.

Bildet 4 Oxyde; für sich reducirbar.

1803 von Tennant entdeckt.

9. Ruthenium.

Vorkommen. In sehr kleiner Menge im Platinerz; zu 1—1½ Proc. im Rückstand von dessen Auflösung. Zu 3 bis 6 Proc. im Osmium-Iridium.

Eigenschaften. Sehr ähnlich dem Iridium, oxydirt sich aber leicht beim Glühen an der Luft; seine Oxyde für sich nicht reducirbar.

1843 von Claus entdeckt.

10. Rhodium.

Vorkommen. Zu 1 bis 3 Proc. im rohen Platin.

Eigenschaften. Wegen seiner Strengflüssigkeit nur im zusammengesinterten Zustand bekannt. Silberweifs, spröde, sehr hart, von 11 spec. Gewicht. — In allen Säuren unlöslich. Oxydirt sich als Pulver beim Erhitzen an der Luft. Es hat 2 Oxyde.

1804 von Wollaston entdeckt.

11. Osmium.

Vorkommen. Zum Theil im rothen Platin; hauptsächlich als Osmium-Iridium, in besondern, spröden Körnern von 19,5 spec. Gewicht, dem Platin beigemengt.

Eigenschaften. Durch Wasserstoffgas aus seinem flüchtigen Oxyd reducirt, bildet es eine dichte, dunkel eisenschwarze Masse von 10 spec. Gewicht; auf andere Weise reducirt, stellt es, wegen seiner Unschmelzbarkeit, eine blaulichschwarze, spröde Masse dar.

Das Osmium hat 5 Oxyde, wovon das flüchtige, die *Osmiumsäure* $= \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{Os}$, das merkwürdigste ist. Sie entsteht durch Verbrennung des Metalles an der Luft, sie ist höchst flüchtig und sublimirt sich in farblosen, glänzenden Kry-

Digitized by Google

stallen, ist schon unter Wasser schmelzbar, in Wasser löslich, hat einen höchst durchdringenden, dem Chlor entfernt ähnlichen Geruch, und greift selbst in höchst geringer Menge als Dampf die Athmungsorgane und Augen heftig an.

1803 von Tennant entdeckt.

12. Gold.

Vorkommen. Nur gediegen, zuweilen in Verbindung mit Silber und Tellur. Sehr verbreitet.

Gewinnung. Ein grofser Theil des Goldes wird als Waschgold aus den Goldsand-Lagern in Gestalt kleiner Körner oder gröfserer Klumpen mechanisch geschieden. Aus weniger reichen Golderzen, in denen es zerstreut oder unsichtbar eingesprengt vorkommt, wird es durch ähnliche Processe, wie das Silber, dargestellt.

Ist das gewonnene Gold silberhaltig, oder hat man goldhaltiges Silber erhalten, so müssen beide Metalle geschieden werden; dies geschieht am besten durch Auflösung des Gemisches in heifser Schwefelsäure in einem Platinkessel, wobei das Gold ungelöst bleibt und sich bei Auflösung des schwefelsauren Silberoxyds in Wasser als braunes Pulver abscheidet. Das Silber wird alsdann durch Kupfer niedergeschlagen, und Kupfervitriol als Nebenproduct gewonnen. Oder es wird das goldhaltige Silber, in ausgewalztem oder sonst vertheiltem Zustande, bei $\frac{1}{4}$ Goldgehalt, in warmer Salpetersäure (Scheidewasser) aufgelöst, wobei das Gold zurückbleibt, *Quartscheidung*. Silberhaltiges Gold, mit vorwaltendem Gold, wird in Königswasser aufgelöst, wobei das Silber als Chlorsilber zurückbleibt. Aus der Auflösung wird das Gold durch Eisenvitriol niedergeschlagen.

Eigenschaften. Gelb, krystallisirbar; weicher als Silber; das geschmeidigste Metall; läfst sich zu Blättchen von $\frac{1}{20000}$ Linie ausdehnen; 1 Gran gibt einen 500 Fufs langen Draht und eine Platte von 56,75 Quadratzoll Oberfläche. Spec. Gewicht 19,5. In Pulvergestalt braun; als Blattgold mit grüner Farbe durchscheinend. Schmilzt schwerer als Kupfer, zeigt im Flufs eine bläulichgrüne Farbe, und dehnt sich dabei stark aus.

Digitized by Google

Oxyde. Unter den Metallen hat das Gold die geringste Verwandtschaft zum Sauerstoff; es bleibt in der Luft bei jeder Temperatur unverändert, und läfst sich nur auf mittelbarem Wege oxydiren. Es ist nur in Königswasser, unter Bildung von Chlorgold, löslich. Seine Oxyde sind $\dot{Au}$ und $\dddot{Au}$.

Nur vom Oxydul, das violett schwarz ist, sind einige Salze bekannt, nämlich farblose dithionigsaure Doppelsalze, entstehend durch Vermischen der Lösungen von Goldchlorid mit dithionigsaurem Alkali, und der *Goldpurpur*, $\dot{Au}\ddot{Sn} + \dot{Sn}\ddot{Sn} + 4\dot{H}$, eine dunkel violette Verbindung, die wegen ihrer färbenden Eigenschaft zur Darstellung des Rubinglases und als schönste rothe Farbe zum Malen auf Porzellan und Email angewandt wird. Entsteht durch Vermischen der Lösungen von Goldchlorid und Zinnchlorür, am reinsten durch Einwirkung von Zinnfolie auf Goldchloridlösung.

Das *Goldoxyd*, $\dddot{Au}$, ist ein dunkelbraunes Pulver, schon bei 245° zersetzbar. Bildet mit den Basen salzartige Verbindungen, worin es die Säure ist. Scheidet sich ab, wenn neutrale Goldchloridlösung mit kohlensaurem Natron neutralisirt und dann zum Sieden erhitzt wird.

Schwefelgold. Entsteht nicht durch Schmelzen von Gold mit Schwefel, sondern nur durch Zersetzung von Chlorgold mit Schwefelwasserstoffgas. Schwarzes Pulver; durch Erhitzen leicht zersetzbar; in Schwefelkalium auflöslich.

Chlorgold. Das Chlorid, $AuCl^3$, bildet sich beim Erhitzen von Blattgold in Chlorgas; wird gewöhnlich erhalten durch Auflösung des Goldes in Königswasser (Goldauflösung). Krystallisirt aus der sauren Auflösung in Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure in langen, gelben Krystallen. Das neutrale Goldchlorid, erhalten durch Abdampfen der sauren Auflösung, ist eine dunkelrothe, krystallinische, zerfliefsliche Masse, in Wasser mit rothgelber Farbe löslich. Wird bei gelindem Erhitzen in gelblichweifses Chlorür, bei stärkerer Hitze in metallisches Gold und Chlorgas zerlegt. Die Goldauflösung färbt die Haut dunkel purpurfarben.

Digitized by Google

Aus der neutralen Goldauflösung wird das Gold metallisch gefällt: durch Phosphor, phosphorige und schweflige Säure, Eisenvitriol, Zink, Eisen, Kupfer und mehrere andere Metalle; ferner durch Oxalsäure und die pflanzensauren Alkalisalze, besonders unter Mitwirkung des Lichts. Seine Fällbarkeit durch Eisenvitriol benutzt man zur Darstellung von reinem Gold aus kupferhaltigem. — Kaustische Alkalien fällen die Goldauflösung nicht, nur Ammoniak fällt daraus *Knallgold*, ein durch Druck oder gelindes Erwärmen mit heftigem Knall explodirendes Pulver, das wahrscheinlich Stickstoffgold enthält. Mit Chlorkalium und Chlornatrium bildet das Goldchlorid gelbe, krystallisirende Doppelverbindungen.

Cyangold. Das *Cyanid*, $AuCy^3$, krystallisirt mit Krystallwasser in farblosen, leichtlöslichen Tafeln. Mit Cyankalium bildet es ein sehr leicht und grofs krystallisirendes Doppelsalz. Man erhält es durch Vermischen einer neutralen Goldchlorid-Lösung mit einer heifsen concentrirten Lösung von Cyankalium. Das *Cyanür*, AuCy, ist ein in Wasser unlösliches, schön gelbes, krystallinisches Pulver. Bildet mit Cyankalium ein in grofsen, farblosen Prismen krystallisirendes Doppelsalz, das man durch Auflösen von frisch gefälltem Knallgold in einer heifsen Auflösung von Cyankalium erhält. Aus seiner Lösung fällt Salzsäure Goldcyanür. Die Lösungen dieser Doppelcyanüre dienen zur galvanischen Vergoldung.

Goldlegirungen. Das Gold läfst sich mit den meisten der vorhergehenden Metalle zusammenschmelzen. — $\frac{1}{1920}$ *Wismuth* reicht hin, das Gold spröde zu machen. 1 *Blei* und 11 Gold: ein blafsgelbes Gemische, so spröde wie Glas, 1 *Zink* und 60 Gold: spröde. Mit *Quecksilber* amalgamirt sich das Gold sehr leicht; das Goldamalgam dient zum Vergolden anderer Metalle. *Silber* und *Kupfer* schmelzen mit Gold in allen Verhältnissen zusammen und machen es härter.

Das meiste verarbeitete Gold enthält eine Beimischung von Silber oder Kupfer, oder von beiden zugleich (*rothe*, *weifse* und *gemischte Karatirung*); nur wenige Münzsorten werden aus ganz reinem Gold geprägt. Der Goldgehalt in

Digitized by Google

legirtem Gold wird durch das Wort *karatig* ausgedrückt, 1 Mark Gold (= 16 Loth) wird nämlich in 24 Karat (1 Karat = 12 Grän) eingetheilt; enthält legirtes Gold $\frac{3}{24}$ Kupfer oder Silber, so heifst es 21karätiges Gold, $\frac{8}{24}$ Kupfer 16karätiges etc. Der Goldgehalt des legirten Goldes wird ebenfalls durch die Cupellation gefunden. Blofs kupferhaltiges Gold wird blofs mit Blei abgetrieben; das zugleich silberhaltige wird mit dem 2- bis 3fachen Gewicht Silber und dem 10fachen Gewicht Blei zusammengeschmolzen und abgetrieben, und dann das Silber vom Gold durch die Quartscheidung getrennt.

Digitized by Google

IV. Gruppe der Metalle.

1. Wolfram.

Vorkommen. Nur als Oxyd und als Säure, am häufigsten im Mineral Wolfram.

Eigenschaften. Eisengrau, spröde, sehr hart, von 17 spec. Gewicht; höchst strengflüssig; in der Luft unveränderlich; durch Säuren nur schwierig oxydirbar. Als Pulver in der Luft erhitzt, verbrennt es zu Wolframsäure.

Wolframsäure, $\dddot{W}$. Schwefelgelbes, geschmackloses Pulver. Wird am einfachsten erhalten durch Zersetzung des natürlichen wolframsauren Kalks (Tungsteins) durch Salpetersäure. Löst sich in den Auflösungen der kaustischen Alkalien auf, und bildet damit krystallisirbare, wolframsaure Salze. Säuren schlagen daraus in der Wärme gelbe, jedoch nicht ganz reine Wolframsäure nieder. — In Berührung mit Zink und wäfsriger Salzsäure wird die Wolframsäure zuerst tief blau, und darauf in metallisch glänzende, kupferrothe Blättchen von *Wolframoxyd*, $=\ddot{W}$, verwandelt. Dieses entsteht auch durch schwaches Glühen der Säure in Wasserstoffgas als braunes Pulver, oder durch Glühen von wolframsaurem Kali mit Salmiak als schwarzes Pulver. Bei stärkerer Hitze wird die Säure, besonders leicht die alkalihaltige, durch Wasserstoffgas zu Metall reducirt.

Chlorwolfram. Metallisches Wolfram verbrennt beim Erwärmen in Chlorgas zu Chlorür, $W€l^2$; es ist sehr flüchtig, sublimirt sich in rothen, schmelzbaren Krystallen. Mit Wasser zersetzt es sich sogleich in braunrothes Oxyd und Salzsäure. Wolframoxyd, in Chlorgas erhitzt, verwandelt sich in eine, aus Krystallschuppen bestehende, sublimirte gelbliche Masse, $=2\dddot{W}+W€l^3$. Zersetzt sich mit Wasser in Salzsäure und Wolframsäure.

Als Mineralien vorkommende Wolfram-Verbindungen sind: Der *Tungstein*, wolframsaurer Kalk, $\dot{C}a\dddot{W}$; farblos, durchscheinend; sehr schwer; öfters krystallisirt. — *Wolf-*

Digitized by Google

ram, $\dot{Mn}\dddot{W} + 3\dot{Fe}\dddot{W}$, grofse, eisenschwarze, metallisch glänzende Krystalle, von 7 spec. Gewicht. Findet sich vorzüglich in den böhmischen Zinngruben. Wird durch Säuren oder durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali oder Chlorcalcium zersetzt. — ***Wolframsaures Bleioxyd***, kleine braune Krystalle; sehr selten.

Die Wolframsäure wurde von Scheele 1781 zuerst im Tungstein entdeckt. — Das Wolfram ist bis jetzt ohne Anwendung.

2. Molybdän.

Vorkommen. Als Molybdänsäure; häufiger als Schwefelmolybdän.

Eigenschaften. Weifs, stark glänzend; spröde, von 8,6 spec. Gewicht; höchst strengflüssig. In Salpetersäure auflöslich.

Oxyde. Das Molybdän hat drei Oxyde: ein schwarzes Oxydul, ein braunes Oxyd, beide Salzbasen, und eine Säure. 1 Atom Metall ist darin verbunden mit 1, 2 und 3 Atomen Sauerstoff. Die Molybdänsäure, $=\dddot{Mo}$, ist weifs krystallinisch; in Glühhitze schmelzbar und sublimirbar; in Wasser in geringer Menge löslich; durch Wasserstoffgas in starker Glühhitze zu Metall reducirbar. Die molybdänsauren Alkalien sind auflöslich und krystallisirbar. Molybdänsaures ***Bleioxyd*** bildet ein gelbes, krystallisirtes Mineral, das ***Gelbbleierz.*** Das molybdänsaure Molybdänoxyd ist schön blau und in Wasser löslich.

Schwefelmolybdän. Die dem Oxyd entsprechende Verbindung, $=\overset{''}{Mo}$, ist das häufigste Molybdänfossil (Molybdän oder Wasserblei); bleigrau, metallglänzend, weich, talkartig, abfärbend, dem Graphit ähnlich. — Das der Säure entsprechende Schwefelmolybdän, $=\overset{'''}{Mo}$, ist ein Sulfid und bildet mit basischen Schwefelmetallen Salze. Das krystallisirte Kalium-Salz, $\overset{'}{K}\overset{'''}{Mo}$, ist bei auffallendem Licht schön metallisch-grün, bei durchfallendem rubinroth.

Molybdänchlorür und ***-Chlorid*** sind sublimirbare, feste Körper.

1778 von Scheele entdeckt. — Ohne Anwendung.

Digitized by Google

3. Vanadin.

Vorkommen. Bis jetzt sehr selten; zuerst in schwedischem Eisen und dessen Frischschlacke entdeckt; in manchen Eisenerzen und manchem Uranpecherz; die einzige bekannte Verbindung, die als Mineral vorkommt, ist das vanadinsaure Bleioxyd.

Eigenschaften. Nur in Pulverform bekannt. — Es hat ein Oxydul, ein Oxyd und eine Säure. Letztere ist braunroth, leicht schmelzbar und beim Erstarren krystallisirend; bildet mit den Basen gelb und roth gefärbte Salze. Durch Schmelzen vanadinhaltiger Mineralien mit Salpeter entsteht in Wasser lösliches, vanadinsaures Kali; Salmiak, in seine Lösung gestellt, fällt daraus weifses, pulverförmiges vanadinsaures Ammoniumoxyd, welches beim Erhitzen an der Luft Vanadinsäure hinterläfst.

1830 von Sefström entdeckt.

4. Chrom.

Vorkommen. Nur oxydirt; hauptsächlich im Chromeisenstein (Chromoxyd-Eisenoxydul), seltener als chromsaures Bleioxyd; in geringer Menge im Serpentin.

Eigenschaften. Durch Kohle aus dem Oxyd reducirt, stahlgrau, sehr hart und spröde; im stärksten Gebläsefeuer kaum schmelzbar; spec. Gewicht 6. Sehr schwer oxydirbar; in Säuren unlöslich. Durch Kalium aus dem Chlorür reducirt, sehr leicht verbrennbar, in Salzsäure unter Wasserstoff-Entwicklung löslich.

Oxyde. Das Chrom hat drei Oxydationsstufen, ein Oxydul, ein Oxyd und eine Säure. *a*) Das $\dot{\mathrm{Cr}}$ ist so gut wie noch unbekannt.

b) *Chromoxyd*, $\dddot{\mathrm{Cr}}$. Grünes, unschmelzbares Pulver oder schwarze, metallisch glänzende, äufserst harte Krystalle von der Form des Eisenoxyds. Nach dem Glühen in Säuren fast unlöslich. Durch Wasserstoffgas nicht, durch Kohle nur in strenger Weifsglühhitze reducirbar. Macht den färbenden Bestandtheil des Smaragds und Rubins aus, und wird als grüne Farbe auf Porzellan und Email gebraucht. Das Chromoxyd ist mit Eisenoxyd und Thonerde isomorph.

Digitized by Google

Die *Chromoxydsalze* können in einer violetten oder blauen und in einer grünen Modification erhalten werden. Das schwefelsaure Chromoxyd-Kali (Chromalaun) $= \dot{K}\dddot{S} + \dddot{\bar{Cr}}\dddot{S}^3 + 24\dot{\bar{H}}$, bildet tief amethystrothe Octaëder; seine Auflösung ist dunkel violett, beim Erhitzen wird sie grün.

Aus der violetten Lösung fällt kaustisches Kali ein violettblaues Hydrat, in kaustischem Ammoniak mit rubinrother Farbe löslich; aus der grünen fällt es graugrünes Hydrat, in Kali mit smaragdgrüner Farbe löslich, beim Kochen wieder niederfallend. *Oxalsaures Chromoxyd-Kali*, $2\dot{K}\dddot{\bar{C}} + \dddot{\bar{Cr}}\dddot{\bar{C}}^3 + 6\dot{\bar{H}}$, erhalten durch Kochen einer Lösung von $\dot{K}\dddot{\bar{C}} + \dot{\bar{H}}\dddot{\bar{C}}$ mit Chromoxydhydrat, oder von zweifach-chromsaurem Kali mit Oxalsäure, bildet schwarze, blau durchscheinende Prismen. Seine Lösung wird weder durch Alkalien noch durch Kalksalze gefällt.

c) *Chromsäure*, $\dddot{Cr}$. Krystallisirt in lebhaft rothen Prismen, zerfliefst an der Luft, schmeckt sauer und herbe; färbt die Haut gelb, löst sich im Wasser mit gelbbrauner Farbe leicht auf. Bis über den Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt sie in grünes Oxyd und Sauerstoffgas. In Ammoniakgas, so wie in Alkoholdampf, wird sie glühend und verwandelt sich in grünes Oxyd. Mit Salzsäure entwickelt sie Chlor.

Die *chromsauren Salze* sind alle gefärbt, zum Theil sehr schön; die chromsauren Alkalien und Erden sind gelb. In den aufgelösten chromsauren Alkalien bewirken Bleisalze einen orangegelben, Quecksilberoxydulsalze einen ziegelrothen, Silbersalze einen bräunlich-purpurrothen Niederschlag.

Chromsaures Kali. Das *neutrale*, $\dot{K}\dddot{Cr}$, bildet schön gelbe, durchsichtige, luftbeständige Krystalle, von der Form des schwefelsauren Kali's, ist in Wasser leicht löslich und aufserordentlich färbend. Das *saure*, $\dot{K}\dddot{Cr}^2$, krystallisirt in grofsen, leicht schmelzbaren Krystallen, und ist durch seine schöne gelbrothe Farbe ausgezeichnet. Man erhält es, indem man der Auflösung des ersteren Salpetersäure zumischt und zur Krystallisation abdampft. Aus seiner siedendheifs gesättigten Lösung scheidet Schwefelsäure die Chromsäure in kleinen zinnoberrothen Krystallen ab.

Digitized by Google

Mit Schwefelsäure und Weingeist vermischt, wird die Auflösung des chromsauren Kali's unter starker Erhitzung schön grün, und liefert später Krystalle von Chromalaun. Eben so wirkt schweflige Säure. Wird zweifach-chromsaures Kali mit kohlensaurem Natron und Salmiak oder mit $\frac{1}{4}$ Stärke geglüht, so wird die Chromsäure zu grünem Oxyd reducirt, welches beim Ausziehen der Masse mit Wasser zurückbleibt. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entwickeln die Kalisalze Sauerstoffgas und verwandeln sich in schwefelsaure Oxyd-Doppelsalze.

Das chromsaure Kali, zwar für sich als Farbe unbrauchbar, wird in der Färbekunst gebraucht, um mit Hülfe von Bleisalzen Zeuge gelb und roth zu färben. Als erstes Product von der technischen Verarbeitung des Chromeisensteins, ist es aufserdem das Material zur Darstellung aller übrigen Chrom-Verbindungen. Aus dem Chromeisenstein (Chromoxyd-Eisenoxydul $= \dot{\text{Fe}}\dddot{\text{Cr}}$) wird es erhalten durch Glühen von 1 Th. desselben in fein gepulvertem Zustande mit 1 Th. Salpeter und $\frac{1}{2}$ Th. Pottasche, Auslaugen der Masse, Neutralisiren mit Salpetersäure, Abfiltriren der niedergefallenen Thonerde und Kieselerde, und Abdampfen zum Krystallisiren, worauf chromsaures Kali anschiefst.

Chromsaures Ammoniumoxyd; $\dot{\text{N}}\text{H}^4\dddot{\text{Cr}}$ bildet gelbe, leicht lösliche, $\dot{\text{N}}\text{H}^4\dddot{\text{Cr}}^2$ grofse granatrothe Krystalle. Verwandelt sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung in sehr aufgequollenes grünes Oxyd.

Chromsaure Baryterde, $\dot{\text{Ba}}\dddot{\text{Cr}}$, blafsgelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Chromsaures Bleioxyd, $\dot{\text{Pb}}\dddot{\text{Cr}}$. Als Mineral (*Rothbleierz*) kommt es in schönen gelbrothen Krystallen vor; das künstlich dargestellte ist ein in Wasser unlösliches, orangegelbes Pulver, als schönste gelbe Malerfarbe bekannt unter dem Namen *Chromgelb*. Wird durch Zersetzung von chromsaurem Kali mit einem aufgelösten Bleisalz erhalten. Das *basische* chromsaure Bleioxyd, $\dot{\text{Pb}}^2\dddot{\text{Cr}}$, ist schön zinnoberroth; wird erhalten durch Schmelzen des neutralen mit Salpeter und Auswaschen, oder durch Kochen des frisch ge-

Digitized by Google

fällten neutralen Salzes mit einer Auflösung von neutralem chromsauren Kali, welches sich dabei in saures Salz verwandelt, oder endlich durch Fällung eines Bleisalzes mit chromsaurem Kali, dem kaustisches Kali beigemischt ist.

Chromsaures Quecksilberoxydul, $\dot{H}g\dddot{C}r$. Lebhaft ziegelrothes Pulver. Hinterläfst beim Glühen grünes Chromoxyd, kann daher zur Darstellung des letzteren angewendet werden.

Chromsaures Silberoxyd, $\dot{A}g\dddot{C}r^2$, bildet sich durch wechselseitige Zersetzung als ein purpurrother Niederschlag; eine Silberplatte, in eine mit Schwefelsäure sauer gemachte Auflösung von chromsaurem Kali gelegt, bedeckt sich mit dunkelrothen, glänzenden Krystallen von $\dot{A}g\dddot{C}r^2$, unter gleichzeitiger Bildung von Chromalaun.

Chlorchrom. Das *Chlorid*, ЄrЄl³, erhält man in pfirsichblüthfarbenen Krystallschuppen durch Glühen von $\dddot{Є}r$ und Kohle in Chlorgas. In Wasser unlöslich; aber durch Zusatz einer Spur Zinnchlorür löst es sich sogleich mit grüner Farbe auf, in welcher Form man es auch durch Auflösen des Hydrats in Salzsäure erhält.

Das *Superchlorid*, CrЄl³, ist für sich unbekannt. Uebergiefst man ein vorher zusammengeschmolzenes Gemenge von 3 Atomgewichten Kochsalz und 3 At. neutralem chromsauren Kali in einer Retorte mit 12 Atomgewichten concentrirter Schwefelsäure, so destillirt, indem die Masse von selbst in's Kochen geräth, eine blutrothe, sehr flüchtige, stark rauchende Flüssigkeit über, eine Verbindung von *Chromsuperchlorid* mit *Chromsäure* (Chrom-Aci-Chlorid) $=$ CrЄl³ $+ 2\dddot{C}r$. Sie entzündet Alkohol, mit Wasser zersetzt sie sich in Chromsäure und Salzsäure. In Dampfgehalt durch ein schwach glühendes Rohr geleitet, wird sie in Sauerstoffgas, Chlorgas und Chromoxyd zersetzt, welches letztere sich in schwarzen, sehr glänzenden und äufserst harten Krystallen absetzt.

Fluorchrom. Das Superfluorid, CrF³, ist eine gelbrothe, höchst flüchtige Flüssigkeit, in der Luft dicke, orangegelbe Nebel bildend; sein Dampf, der die Athmungsorgane gefährlich angreift, setzt an feuchte Körper eine zinnoberrothe, wol-

Digitized by Google

wollige Vegetation von krystallisirter Chromsäure ab. Zersetzt sich mit Wasser in Fluorwasserstoffsäure und Chromsäure, von welcher letzteren erstere sich vollständig abdampfen läſst. Das Fluorchrom eignet sich daher sehr wohl zur Darstellung der reinen Chromsäure. Das Fluorchrom wird erhalten durch Destillation eines Gemenges von Fluſsspath und chromsaurem Kali mit rauchender Schwefelsäure in einer Retorte von Blei oder Platin.

Das Chrom ist 1797 von Vauquelin im Rothbleierz entdeckt worden.

5. Titan.

Vorkommen. Nur oxydirt als Titansäure.

Eigenschaften. Das in mancher Hohofenschlacke zufällig vorkommende Titan ist in stark glänzenden, hell kupferrothen Würfeln krystallisirt. Es ist spröde, in der Luft unveränderlich, im heftigsten Essenfeuer unschmelzbar, und in allen Säuren unlöslich; spec. Gewicht 5,3. Das durch Erhitzen von Chlortitan-Ammoniak in Ammoniakgas reducirte Titan bildet kupferrothe Blättchen und verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Titansäure.

Titansäure, $\ddot{Ti}$. Kommt natürlich und krystallisirt vor in dreierlei Formen, als *Rutil*, *Brookit* und *Anatas*. Der Rutil, das häufigste Mineral, bildet bräunlichrothe, durchscheinende Krystalle. Die künstlich dargestellte Titansäure ist ein weiſses Pulver; wird beim Erhitzen vorübergehend gelb; nach sehr heftigem Weiſsglühen wird sie braun; nach dem Glühen in allen Säuren, concentrirte heiſse Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure ausgenommen, unauflöslich. Vereinigt sich im Schmelzen mit den Alkalien zu titansauren Salzen. Die merkwürdigsten sind die natürlich vorkommenden:

Sphen oder *Titanit*, ein theils gelbes, theils braunes krystallisirtes Mineral, aus titansaurer Kalkerde mit kieselsaurer Kalkerde. *Polymignit*, schwarze Krystalle, aus titansaurer Zirkonerde und mehreren anderen Basen. *Titaneisen*, $\dot{Fe}\ddot{Ti}$, das häufigste Titanerz, ist dunkel eisenschwarz, ähnlich dem Magneteisen, derb und häufig krystallisirt.

Digitized by Google

Titanchlorid, Ti€l². Farblose, flüchtige, sehr stark rauchende Flüssigkeit. In Wasser unter sehr starker Erhitzung löslich. Durch Kochen läfst die Lösung weifse Titansäure fallen. Durch hineingestelltes Zinn oder Zink wird sie blau. Wird wie Chlorkiesel dargestellt.

Das Titan ist bis jetzt ohne Anwendung. Es wurde 1791 von Gregor im Titaneisen, und 1794 von Klaproth in Rutil entdeckt.

6—8. Tantal. Niobium. Pelopium.

Vorkommen. Sehr selten; nur oxydirt als Säuren in Verbindung mit Basen.

Die seltenen Mineralien, die man bisher als Salze von einerlei Säure, der Tantalsäure, betrachtete, enthalten in der That dreierlei verschiedene, aber unter einander höchst ähnliche Säuren, die Tantalsäure, Niobsäure und Pelopsäure. Sie bilden weifse, der Zinnsäure und Titansäure ähnliche, in Wasser und Säuren ganz unlösliche Pulver. Ihre metallischen Radicale sind nur als schwarze, durch Säuren nicht oxydirbare, beim Erhitzen leicht verbrennliche Pulver bekannt.

Das Tantal wurde 1801 von Hatchett und von Ekeberg entdeckt, das Niobium und Pelopium 1844 von H. Rose.

Digitized by Google

Reactionen

zur Unterscheidung der bei Untersuchungen am häufigsten vorkommenden unorganischen Verbindungen.

Oxyde.

Die Oxyde der edlen Metalle und die Superoxyde entwickeln beim Glühen für sich Sauerstoffgas, erkennbar an dem Entflammen eines hinein getauchten glimmenden Spahns. Andere Oxyde, mit Kohle gemengt und geglüht, entwickeln Kohlensäure- oder Kohlenoxydgas, oder bilden beim Glühen in Wasserstoffgas Wasser, unter Reduction des Metalles. Noch andere, deren Sauerstoff auf diese Weise nicht frei wird, geben, wenn sie mit Kohle vermischt in Chlorgas geglüht werden, Chlorid und Kohlenoxydgas. Sauerstoff-Säuren und -Basen sind schon an der Fähigkeit, sich unter einander zu verbinden, erkennbar.

Schwefel-Metalle.

Manche geben beim Erhitzen in einer Röhre ein Sublimat von Schwefel. Viele entwickeln beim Glühen an der Luft den Geruch nach schwefliger Säure. Manche bilden beim Glühen in Wasserstoffgas Schwefelwasserstoffgas. Bei der Auflösung in Salpetersäure oder in Königswasser bilden sie Schwefelsäure oder hinterlassen Schwefel. Salpeter, mit Schwefelmetallen geglüht, verwandelt sich in schwefelsaures Kali. Mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Kohle geschmolzen, erzeugen sie Schwefelnatrium, welches in Wasser löslich ist, mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt, die Blei-Lösungen schwarz fällt, und nasses Silber schwarz färbt.

Selen-Metalle.

Beim Glühen geben sie den Geruch nach Selen, oder in einer Röhre ein rothes Sublimat von Selen. Beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Kohle geben sie Selennatrium, mit rother Farbe in Wasser löslich, aus welcher Lösung sich das Selen an der Luft bald in schwarzrothen Rinden absetzt. Mit Salpeter geglüht, geben sie selensaures Kali (siehe selensaure Salze).

Digitized by Google

Tellur-Metalle. Sie verhalten sich beim Glühen mit Alkali und Kohle wie die Selen-Metalle. Die Lösung des Tellurnatriums ist tief purpurroth und setzt an der Luft das Tellur sehr schnell als graues Pulver ab.

Phosphor-Metalle. Durch Glühen mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron bilden sie phosphorsaures Alkali. Von Salpetersäure werden sie zu phosphorsauren Salzen oxydirt (siehe diese).

Arsenik-Metalle. Beim Glühen an der Luft geben sie meist einen weifsen Rauch und Arsenikgeruch, in einer Röhre öfters ein Sublimat von Arsenik. Mit Salpetersäure bilden sie arsenige Säure oder Arseniksäure, beim Glühen mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron entsteht arseniksaures Alkali. Beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel erhält man in Wasser lösliches Sulfarseniat (siehe arseniksaure Salze).

Antimon-Metalle. Beim Glühen an der Luft geben sie einen weifsen, geruchlosen Rauch. Beim Schmelzen mit Schwefel und kohlensaurem Natron erhält man in Wasser lösliches Sulfantimoniat. Bei der Auflösung in Salpetersäure hinterlassen sie antimonige oder Antimonsäure als weifses Pulver. Ihre Auflösung in Königswasser läfst beim Vermischen mit Wasser weifse Antimonsäure fallen (siehe antimon- und antimonigsaure Salze).

Kohlen-Metalle. Bei der Auflösung in Säuren bleibt der gröfste Theil des Kohlenstoffs als schwarzes Pulver oder in Form von Graphitblättchen zurück. Die mit wasserzersetzenden Metallen entwickeln bei der Auflösung in Salzsäure ein übelriechendes kohlehaltiges Wasserstoffgas und hinterlassen Kohle.

Chlor-Metalle. Die der wasserzersetzenden Metalle entwickeln mit concentrirter Schwefelsäure Dämpfe von Chlorwasserstoff, oder nach Zumischung von Braunstein Chlorgas. Die löslichen geben mit salpetersaurem Silber einen weifsen, käsigen, in Salpetersäure unlöslichen, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag von Chlorsilber, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weifsen, pulverigen Niederschlag von Quecksilberchlorür. Die unlöslichen, mit kohlensaurem Natron geglüht, bilden Chlornatrium.

Digitized by Google

Brom-Metalle. In Chlorgas geglüht, geben sie rothe Dämpfe von Brom. Aus ihren Lösungen scheidet Chlorgas oder Chlorwasser das Brom ab, erkennbar an der gelben Färbung der Lösung, woraus es durch Schütteln mit Aether ausgezogen werden kann. Mit Silberlösung geben sie einen ähnlichen Niederschlag, wie die Chlormetalle. Mit kohlensaurem Natron geglüht, bildet er Bromnatrium.

Jod-Metalle. Aus den löslichen scheidet rothe Salpetersäure oder Chlorwasser, tropfenweise zugemischt, Jod ab, erkennbar an der braunen Farbe, an dem violetten Dampf beim Erhitzen oder an seiner Reaction auf Stärke. Salpetersaures Silber fällt aus den löslichen gelbliches Jodsilber, sehr wenig löslich in Ammoniak. Mit salpetersaurem Blei geben sie einen gelben, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen scharlachrothen, mit salpetersaurem Palladiumoxyd einen schwarzen Niederschlag. Mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in schwefliger Säure vermischt und erhitzt, bilden sie einen weifsen Niederschlag von Kupferjodür. Die unlöslichen, mit kohlensaurem Natron geglüht, geben Jodnatrium.

Fluor-Metalle. In einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, entwickeln sie beim Erwärmen saure Dämpfe von Flufssäure, welche eine Zeichnung, die in einen dünnen Wachsüberzug auf einer Glasplatte gemacht ist, ätzen. Die löslichen werden nicht durch Silbersalze gefällt. Mit Kieselerdepulver gemengt und mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, entwickeln sie beim Erwärmen Dämpfe von Fluorkieselgas, welche Glas nicht ätzen, und welche, in eine Lösung von kohlensaurem Natron geleitet, gallertförmige Kieselerde absetzen. Die *Fluorkieselmetalle* entwickeln mit Schwefelsäure diese Dämpfe ohne Zusatz von Kieselerde. Mit kohlensaurem Natron geglüht, bilden manche Fluormetalle Fluornatrium.

Cyan-Metalle. Die meisten entwickeln mit Salzsäure Cyanwasserstoff, erkennbar am Geruch. Mit Salpeter erhitzt, verbrennen sie und bilden kohlensaures Kali. Mit kohlensaurem Natron geglüht, bilden sie Cyannatrium, dessen Lösung in Wasser mit einem Eisenoxyd-Oxydulsalz und nachher mit Salzsäure

Digitized by Google

versetzt, Berlinerblau bildet, oder die bei Uebersättigung mit Salpetersäure den Geruch der Blausäure annimmt, und dann aus salpetersaurem Silber weifses, flockiges Cyansilber fällt.

Schwefelsaure Salze. Die löslichen geben mit Barytsalzen einen weifsen, in allen Säuren ganz unlöslichen Niederschlag. Eben so mit Bleisalzen, der aber nicht ganz so unlöslich ist und besonders von weinsaurem Ammoniak in grofser Menge gelöst wird. Die unlöslichen geben beim Glühen mit kohlensaurem Natron schwefelsaures Natron. Mit kohlensaurem Natron auf Kohle in der innern Löthrohrflamme stark geglüht, bilden sie Schwefelnatrium, welches nasses Silber schwärzt und mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt.

Dithionsaure Salze. Sie entwickeln beim Glühen schweflige Säure und hinterlassen ein schwefelsaures Salz. Ihre Auflösung fällt nicht die Barytsalze; diefs geschieht, wenn Salpetersäure zugesetzt und gekocht wird.

Schwefligsaure Salze. Entwickeln mit Säuren den Geruch der schwefligen Säure, ohne Abscheidung von Schwefel. Mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff-Wasser versetzt, scheidet sich weifser Schwefel aus.

Dithionigsaure Salze. Ihre Lösungen entwickeln mit Säuren schweflige Säure unter Fällung von Schwefel. Beim Glühen in einer Röhre geben sie ein Sublimat von Schwefel und hinterlassen ein Gemenge von schwefelsaurem Salz und Schwefelmetall. Mit salpetersaurem Silber geben sie einen weifsen Niederschlag, der bald schwarz wird.

Selensaure u. selenigsaure Salze. Zu Barytsalzen verhalten sich die selensauren Salze vollkommen wie die schwefelsauren. Vor'm Löthrohr auf der Kohle geben sie Selengeruch und Selenmetall. Durch Glühen mit kohlensaurem Natron entsteht selensaures Natron. Wird dieses mit Salmiak vermischt und erhitzt, so wird das Selen reducirt. Oder wird seine Lösung mit concentrirter Salzsäure gekocht, so wird die Selensäure, unter Chlorentwickelung, zu seleniger Säure reducirt und setzt dann nach Zumischung von schwefliger Säure rothes Selen ab. Die *selenigsauren Salze* geben vor'm Löthrohr Selengeruch, und durch schweflige Säure wird daraus unmittel-

Digitized by Google

bar Selen reducirt. Schwefelwasserstoff fällt aus der mit Salzsäure versetzten Lösung gelbes Schwefelselen.

Tellursaure u. tellurigsaure Salze. Ihre Lösung in concentrirter Salzsäure, mit schwefliger Säure vermischt, setzt beim Erhitzen Tellur als graues Pulver ab.

Salpetersaure Salze. Auf glühender Kohle detoniren sie; die mit den fixen Alkalien hinterlassen dabei eine alkalische Masse. In einer Röhre mit Kupferspähnen und concentrirter Schwefelsäure vermischt, entwickeln sie beim Erwärmen rothe Dämpfe. Ihre Auflösung, mit einem Tropfen Indig-Lösung gefärbt und etwas Schwefelsäure vermischt, entfärbt sich beim Erhitzen. Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in concentrirter Schwefelsäure wird durch eine sehr geringe Menge eines salpetersauren Salzes violett, durch eine gröfsere Menge braunschwarz.

Salpetrigsaure Salze. Sie entwickeln mit Säuren salpetrige Säure als rothen Dampf.

Phosphorsaure Salze. Die löslichen geben mit salpetersaurem Silber einen gelben Niederschlag, leicht löslich sowohl in Salpetersäure als in Ammoniak. Nach dem Glühen geben sie mit dem Silbersalz einen weifsen Niederschlag. Mit kohlensaurem Ammoniak und dann mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurer Talkerde vermischt, geben sie einen weifsen, pulverigen Niederschlag, der in verdünnten Lösungen nicht sogleich oder erst beim Rühren entsteht. Die unlöslichen glüht man, zur Hervorbringung dieser Reactionen, mit kohlensaurem Natron, und zieht das phosphorsaure Natron mit Wasser aus. Oder man löst sie dazu in Salpetersäure auf und neutralisirt so viel wie möglich mit Ammoniak; oder man fällt sie aus dieser Lösung mit einigen Tropfen Ammoniak und tropft auf den Niederschlag salpetersaures Silber, wodurch er gelb wird. Manche werden schon unmittelbar mit salpetersaurem Silber gelb.

Phosphorigsaure und unterphosphorigsaure Salze. Sie entwickeln beim Glühen Wasserstoffgas oder Phosphorwasserstoffgas und verwandeln sich in phosphorsaure. Die phosphorigsauren fällen das Kalkwasser, die unterphosphorigsauren fällen es nicht.

Arsenik- In der inneren Löthrohrflamme mit kohlensaurem Na-

Digitized by Google

saure Salze. tron auf Kohle geglüht, geben sie starken Arsenikgeruch. Die löslichen geben mit salpetersaurem Silber einen röthlichbraunen Niederschlag, leicht löslich sowohl in Ammoniak als in Salpetersäure. Aus ihrer mit Salzsäure versetzten Lösung wird durch Schwefelwasserstoffgas erst nach langer Einwirkung gelbes Schwefelarsenik gefällt. Der Niederschlag entsteht sogleich, wenn man die Lösung zuvor mit schwefliger Säure versetzt und gekocht hat. Wird ihre neutrale Lösung mit Ammonium-Sulfhydrat vermischt, zum Sieden erhitzt, und dann mit Salzsäure versetzt, so wird gelbes Schwefelarsenik ausgeschieden. Die unlöslichen zersetzt man zuvor durch Glühen mit kohlensaurem Natron. Oder man zieht das Arsenik unmittelbar durch Schwefelammonium aus.

Arsenigsaure Salze. Mit kohlensaurem Natron in der inneren Löthrohrflamme geglüht, geben sie Arsenikgeruch. Beim Erhitzen in einer Röhre geben manche ein krystallinisches Sublimat von arseniger Säure, andere ein Sublimat von Arsenik, unter Zurücklassung von arseniksaurem Salz. Die löslichen geben mit salpetersaurem Silber einen gelben Niederschlag, löslich in Ammoniak und in Salpetersäure. Mit Schwefelwasserstoff geben sie auf Zusatz von Salzsäure sogleich einen gelben Niederschlag. Kupfer reducirt in ihrer sauren Lösung das Arsenik und bekommt dadurch einen weifsen, metallischen Ueberzug.

Giefst man zu einem Wasserstoffgas entwickelnden Gemenge von Zink und verdünnter Schwefelsäure eine Flüssigkeit, die Arseniksäure oder arsenige Säure enthält, so wird das sich entwickelnde Wasserstoffgas arsenikhaltig. Leitet man es durch eine enge Glasröhre, die an einer Stelle glühend erhalten wird, so scheidet sich neben derselben Arsenik als metallglänzender Spiegel ab. Oder zündet man es an und läfst seine Flamme gegen eine kalte Porzellanfläche brennen, so entstehen metallglänzende Flekken von Arsenik. Hält man über die Spitze der Flamme einen Wassertropfen, und mischt zu diesem nachher einen Tropfen einer ganz neutralen Lösung von salpetersaurem Sil-

Digitized by Google

Silber, so entsteht ein gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd.

Antimonsaure Salze. Vor'm Löthrohr mit kohlensaurem Natron in der inneren Flamme geschmolzen, geben sie reducirte Körner von Antimon und einen weifsen, geruchlosen Rauch. In Salpetersäure sind sie entweder ganz unlöslich, oder sie hinterlassen weifse Antimonsäure. Die Lösung derselben in Salzsäure wird durch Wasser weifs gefällt. Mit kohlensaurem Natron und Schwefel und etwas Kohlenpulver zusammengeschmolzen, bilden sie in Wasser lösliches Sulfantimoniat, aus dessen Lösung Säuren orangegelbes Schwefelantimon fällen.

Antimonigsaure Salze. Vor'm Löthrohr wie die vorhergehenden. Ihre Lösung in Salzsäure wird durch Wasser gefällt. Diefs geschieht nicht, wenn vorher Weinsäure zugemischt wird. Schwefelwasserstoff fällt daraus orangerothes Schwefelantimon. Mit kohlensaurem Natron und Schwefel geschmolzen, verhalten sie sich wie die vorhergehenden. Zink entwickelt in der sauren Lösung antimonhaltiges Wasserstoffgas, welches sich vollkommen wie das Arsenikwasserstoffgas verhält. Das sich daraus absetzende Antimon ist aber schwärzer, zu Tröpfchen schmelzbar und weniger flüchtig, als das Arsenik; sein Dampf ist geruchlos, und das Wasser, welches man über die Flamme des Gases gehalten hat, gibt keine Reaction mit salpetersaurem Silber.

Ueberchlorsaure Salze. Sie entwickeln beim Glühen in einer Röhre viel Sauerstoffgas und hinterlassen ein Chlormetall. Auf glühender Kohle detoniren sie; der Rückstand ist nie alkalisch. Von kalter concentrirter Schwefelsäure werden sie nicht zersetzt.

Chlorsaure Salze. Beim Glühen und auf Kohle wie die überchlorsauren. Mit concentrirter Schwefelsäure detoniren sie oder färben sich gelb, unter Entwickelung eines gelben Gases von chlorartigem Geruch. Mit Salzsäure bilden sie eine tief gelbe Lösung und entwickeln Chlor; die Lösung entfärbt nicht allein Indig-Lösung, sondern auch Lackmus.

Unterchlorigsaure Salze. Ihre Lösung bleicht die Indig- und die Lackmus-Lösung. Selbst mit schwachen Säuren entwickeln sie Chlorgas. Mit Alkali, und dann mit einem Manganoxydulsalz vermischt,

Digitized by Google

geben sie einen braunschwarzen Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat. Mit kaustischem Ammoniak entwickeln sie Stickgas und den Geruch nach Chlorstickstoff.

Brom- u. jodsaure Salze. Auf glühender Kohle und beim Erhitzen für sich wie die chlorsauren. Sie hinterlassen dabei ein Brom- oder Jod-Metall. Von Zinnchlorür und schwefliger Säure werden sie zu Brom- oder Jod-Metallen reducirt (s. diese).

Kohlensaure Salze. Mit Säuren brausen sie auf, indem sie Kohlensäuregas entwickeln, welches in Kalkwasser einen weifsen Niederschlag bildet.

Oxalsaure Salze. Beim Glühen werden sie zersetzt, entwickeln Kohlensäure- oder Kohlenoxydgas, oder beide zugleich, und hinterlassen die Basis rein oder kohlensauer. Ihre Auflösungen geben in Kalksalzen, selbst in einer Gypslösung, einen weifsen, in Salpetersäure löslichen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag. Mit Braunsteinpulver gemengt und mit Salpetersäure erwärmt, entwickeln sie Kohlensäuregas. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, entwickeln sie Kohlensäure- und Kohlenoxydgas.

Borsaure Salze. Vor'm Löthrohr schmelzen sie zu glasigen Perlen. In ihren concentrirten Lösungen bewirkt Schwefelsäure nach einiger Zeit die Ausscheidung von Borsäure in kleinen Krystallschuppen. Wird eine solche saure Lösung mit Alkohol vermischt und angezündet, so brennt dieser mit grün gesäumter Flamme. Die löslichen geben mit Baryt- und Kalksalzen weifse Niederschläge, die bei Zugiefsung von vielem Wasser aufgelöst werden.

Kieselsaure Salze. Aus den Auflösungen der Kieselsäure in Kali und Natron fällt Salmiak gelatinöse Kieselsäure, unlöslich in Säuren. Mit salpetersaurem Kobaltoxyd geben sie einen schön blauen, mit salpetersaurem Silber einen gelben Niederschlag. Mit Salzsäure gesättigt, abgedampft und in Wasser wieder aufgelöst, hinterlassen sie pulverige Kieselsäure. Die unlöslichen, welche durch Salzsäure zersetzt werden, gelatiniren damit; die, welche nicht davon angegriffen werden, glüht man mit kohlensaurem Natron, worauf die Masse mit Salzsäure zersetzt wird und gelatinöse Kieselsäure abscheidet. Mit concentrirter Flufssäure oder mit einem Gemenge von

Digitized by Google

Flufsspath und concentrirter Schwefelsäure entwickeln sie Fluorkieselgas.

Wolframsaure Salze. Die aufgelösten geben mit Säuren weifse Niederschläge, die zum Theil beim Kochen gelb werden und in überschüssiger Säure unlöslich sind. In Berührung mit Zink werden sie tief blau, zuletzt braun. Mit Schwefelammonium erhitzt, und dann eine Säure zugesetzt, geben sie einen braunen Niederschlag von Schwefelwolfram. Die unlöslichen hinterlassen beim Kochen mit Salpetersäure gelbe, pulverige Wolframsäure.

Molybdänsaure Salze. In nicht zu verdünnter Lösung geben sie mit Säuren einen weifsen Niederschlag, der in überschüssiger Säure löslich ist. Wird Zink in diese Lösung gestellt, so färbt sie sich blau, dann grün, zuletzt schwarz. Mit Kupfer digerirt, wird sie dunkelroth. Schwefelwasserstoff fällt daraus braunes Schwefelmolybdän, wobei jedoch die Flüssigkeit blau oder grün gefärbt bleibt.

Chromsaure Salze. Sie sind alle gefärbt. Vor dem Löthrohre geben sie mit den Flüssen in der inneren Flamme grüne Perlen. Die Auflösungen der neutralen Alkalisalze sind gelb gefärbt, durch Säuren werden sie rothgelb. Durch Zinnchlorür, durch Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure, oder durch schweflige Säure bei Zusatz von Schwefelsäure, werden sie smaragdgrün. In Bleisalzen geben sie einen gelben, in Silbersalzen einen tief purpurrothen, in Quecksilberoxydulsalzen einen ziegelrothen Niederschlag. Letzterer gibt beim Glühen grünes Chromoxyd. Die unlöslichen geben beim Glühen mit kohlensaurem Natron chromsaures Natron, in Wasser mit intensiv gelber Farbe löslich.

Vanadinsaure Salze. Mit einer Säure vermischt, werden ihre Lösungen in Wasser gelb oder roth. Wird in die Auflösung des Kali- oder Natronsalzes Salmiak gestellt, so schlägt sich vanadinsaures Ammoniak als weifses Pulver nieder. An der Luft erhitzt, hinterläfst dasselbe schmelzbare Vanadinsäure als eine braunrothe, sehr krystallinische Masse. Mit Schwefelammonium erhitzt, bilden sie eine bierrothe Lösung, woraus Säuren braunes Vanadinsulfid fällen. Die Phosphorsalzperle wird von diesen Salzen in der äufseren Flamme gelb, in der inneren smaragdgrün.


Digitized by Google

Titansaure Salze.

In kalter Salzsäure gelöst, verdünnt und gekocht, entsteht ein weifser Niederschlag von Titansäure. Von Gallusinfusion wird er orangegelb. Beim Glühen wird er gelb, beim Erkalten wieder weifs. Unlösliche titansaure Salze werden durch Glühen mit kohlensaurem Alkali in Salzsäure löslich. Durch hineingestelltes Zink wird diese Auflösung blau. Ein titansaures Salz mit Kohle in Chlorgas geglüht, gibt liquides, stark rauchendes Titanchlorid.

Tantalsaure Salze.

Bei der Zersetzung mit Salzsäure oder Schwefelsäure hinterlassen sie weifse Tantalsäure; eben so beim glühenden Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali und Auflösen der Masse in Wasser.

Die Tantalsäure bleibt beim Glühen für sich und in Wasserstoffgas weifs. Die Pelopsäure ist während des Glühens schwach gelb, die Niobsäure stark gelb; durch Glühen in Wasserstoffgas werden beide schwarz. Tantal- und Pelopchlorid sind gelb, schmelzbar und flüchtig, das Niobchlorid ist weifs, nicht schmelzbar und weniger flüchtig.

Uebermangansaure Salze.

Die Auflösungen derselben sind intensiv purpurroth. Durch Schwefelwasserstoff werden sie sogleich entfärbt, unter Fällung eines Gemenges von Schwefel und Schwefelmangan, eben so bei Zusatz von schwefliger Säure nach Zumischung von Schwefelsäure, unter Bildung von Manganoxydulsalz. Die Lösungen der *mangansauren Salze* haben eine grüne Farbe, die durch Säuren in die purpurrothe übergeht.

Shwefelsalze.

Sie verhalten sich im Allgemeinen wie die Schwefelmetalle. Das Sulfid darin ist leicht an seinen Eigenschaften zu erkennen. Die *Sulfhydrate* der Alkalien, welche, wie die Schwefelbasen für sich, mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickeln und die anderen Metallsalze fällen, unterscheiden sich von jenen dadurch, dafs sie beim Vermischen mit einem concentrirten neutralen Eisenoxydul- oder Zinnoxyd-Salz zugleich Schwefelwasserstoffgas entwickeln.

Die die Basis der Salze charakterisirenden Reactionen siehe bei den Oxyden und Salzen der einzelnen Metalle.

Digitized by Google

Beispiele für die lateinische Nomenclatur der Verbindungen.

Säuren.

Acidum sulfuricum, $\dddot{S}$, phosphoricum, $\overset{.....}{\bar{P}}$, nitricum, $\overset{.....}{\bar{N}}$.
» sulfurosum, $\ddot{S}$, phosphorosum, $\dddot{\bar{P}}$, nitrosum, $\dddot{\bar{N}}$.
» hydrochloricum, $\bar{H}\bar{Cl}$, hydrocyanicum, $\bar{H}\bar{Cy}$.
Sulfidum hydricum, $\overset{\prime}{\bar{H}}$, carbonicum, $\overset{\prime\prime}{C}$, stibicum, $\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{\bar{Sb}}$.
Sulfidum stibiosum, $\overset{\prime\prime\prime}{\bar{Sb}}$, arsenicosum, $\overset{\prime\prime\prime}{\bar{As}}$.

Oxyde.

Oxidum ferrosum, $\dot{Fe}$, ferricum, $\dddot{\bar{Fe}}$.
Oxidum hydrargyrosum, $\dot{\bar{Hg}}$, hydrargyricum, $\dot{Hg}$.
Bioxidum manganii, $\ddot{Mn}$, plumbi, $\ddot{Pb}$.

Schwefel- und Phosphormetalle.

Sulfuretum ferrosum, $\overset{\prime}{Fe}$, ferricum, $\overset{\prime\prime\prime}{\bar{Fe}}$, bisulfuretum, $\overset{\prime\prime}{Fe}$.
Phosphoretum calcii, Arsenietum cobalti.

Verbindungen der Salzbilder.

Chloretum natricum, $Na\bar{Cl}$, Jodetum kalicum, $K\bar{I}$.
Brometum cuprosum, $\bar{Cu}\bar{Br}$, cupricum, $Cu\bar{Br}$.
Fluoretum calcicum, $Ca\bar{F}$, Cyanetum argenticum, $Ag\bar{Cy}$.
Cyanetum ferroso-kalicum, $2K\bar{Cy} + Fe\bar{Cy}$.
Cyanetum ferrico-kalicum, $3K\bar{Cy} + \bar{Fe}\bar{Cy}^3$.

Sauerstoffsalze.

Sulfas kalicus, $\dot{K}\dddot{S}$, Bisulfas natricus, $\dot{Na}\dddot{S}^2$.
Sulfas ferrosus, $\dot{Fe}\dddot{S}$, ferricus, $\dddot{\bar{Fe}}\dddot{S}^3$.
Sulfas kalico-aluminicus, $\dot{K}\dddot{S} + \dddot{\bar{Al}}\dddot{S}^3 + 24\dot{\bar{H}}$.
Phosphas calcicus, $\dot{Ca}^2\overset{.....}{\bar{P}}$, Oxalas argenticus, $\dot{Ag}\dddot{\bar{C}}$.
Nitras hydrargyrosus, $\dot{\bar{Hg}}\overset{.....}{\bar{N}}$, hydrargyricus, $\dot{Hg}\overset{.....}{\bar{N}}$.
Carbonas kalicus, $\dot{K}\ddot{C}$, Bicarbonas, $\dot{K}\ddot{C}^2$.

Digitized by Google

Sesquicarbonas natricus, $\dot{Na}^2\ddot{C}^3$.

Carbonas bicupricus, $\dot{Cu}^2\ddot{C}$.

Hydras kalicus, $\dot{K}\dot{\bar{H}}$.

Sulfas hydricus, $\dot{\bar{H}}\dddot{S}$.

Sulfis calcicus, $\dot{Ca}\ddot{S}$, cuprosus, $\dot{\bar{Cu}}\ddot{S}$.

Phosphis natricus, $\dot{Na}^2\ddot{\bar{P}}$, Nitris plumbicus, $\dot{Pb}\dddot{\bar{N}}$.

Schwefelsalze.

Sulfhydras ammonicus, $\bar{N}\bar{H}'^4\bar{H}'$, kalicus, $K'\bar{H}'$.

Sulfocarbonas ferrosus, $Fe'C''$, ferricus, $\bar{Fe}'''C''^3$.

Sulfarsenias argenticus, $Ag'^3\bar{As}'''''$, sulfarseniis, $Ag'^3\bar{As}'''$.

Sulfostibias natricus, $Na'^3\bar{Sb}'''''$, sulfostibiis, $Na'^3\bar{Sb}'''$.

Gedruckt bei A. W. Schade, Grünstr. 18.

Digitized by Google

Digitized by Google

Sesquicarbonas natricus, $\dot{Na}^2\ddot{C}^3$.
Carbonas bicupricus, $\dot{Cu}^2\ddot{C}$.
Hydras kalicus, $\dot{K}\dot{\bar{H}}$.
Sulfas hydricus, $\dot{\bar{H}}\dddot{S}$.
Sulfis calcicus, $\dot{Ca}\ddot{S}$, cuprosus, $\dot{\bar{Cu}}\ddot{S}$.
Phosphis natricus, $\dot{Na}^2\dddot{\bar{P}}$, Nitris plumbicus, $\dot{Pb}\dddot{\bar{N}}$.

Schwefelsalze.

Sulfhydras ammonicus, $\overset{\prime}{\bar{N}\bar{H}^4}\overset{\prime}{\bar{H}}$, kalicus, $\overset{\prime}{K}\overset{\prime}{\bar{H}}$.
Sulfocarbonas ferrosus, $\overset{\prime}{Fe}\overset{\prime\prime}{C}$, ferricus, $\overset{\prime\prime\prime}{\bar{Fe}}\overset{\prime\prime}{C}^3$.
Sulfarsenias argenticus, $\overset{\prime}{Ag}^3\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{\bar{As}}$, sulfarseniis, $\overset{\prime}{Ag}^3\overset{\prime\prime\prime}{\bar{As}}$.
Sulfostibias natricus, $\overset{\prime}{Na}^3\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{\bar{Sb}}$, sulfostibiis, $\overset{\prime}{Na}^3\overset{\prime\prime\prime}{\bar{Sb}}$.

Gedruckt bei A. W. Schade, Grünstr. 18.

Digitized by Google

Digitized by Google

Grundrifs

der

CHEMIE

von

Dr. F. Wöhler.

ZWEITER THEIL.

Organische Chemie.

Vierte, umgearbeitete Auflage.

Berlin,
Verlag von Duncker und Humblot.

1848.

Digitized by Google

Grundriſs

der

ORGANISCHEN CHEMIE

von

Dr. F. Wöhler.

Vierte, umgearbeitete Auflage.

Berlin,
Verlag von Duncker und Humblot.

1848.

Digitized by Google

Inhalt.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

CHEMIE
DER ORGANISCHEN VERBINDUNGEN.

Unter organischen Stoffen versteht man sowohl diejenigen Verbindungen, welche in den Organen der Thiere und Pflanzen während ihrer Entwickelung und ihres Lebens erzeugt werden und die näheren Bestandtheile des lebenden Thier- und Pflanzen-Körpers ausmachen, als auch diejenigen, welche aus diesen natürlich vorkommenden Pflanzen- und Thierstoffen durch Aenderung der Zusammensetzung und Umsezzung der Elemente auf sogenanntem künstlichen Wege hervorgebracht werden, und noch die Zusammensetzungsweise der ersteren haben.

Die meisten organischen Verbindungen sind *feste* Körper, viele sind *Flüssigkeiten*, nur sehr wenige sind bei gewöhnlicher Temperatur *Gase*. Viele der ersteren sind bei bestimmten höheren Temperaturgraden ohne Zersetzung *schmelzbar*, andere, sowohl feste als flüssige, sind *flüchtig*, bilden also bei ihrem Siedepunct ohne Zersetzung Gase.

Die Elemente, woraus die natürlich vorkommenden organischen Körper bestehen, sind: *Kohlenstoff*, *Wasserstoff*, *Sauerstoff* und *Stickstoff*. Ein grofser Theil der organischen Körper ist nur aus den 3 ersteren Elementen zusammengesetzt; andere enthalten alle 4 Elemente; ein kleinerer Theil besteht blofs aus Kohlenstoff und Wasserstoff, und

Digitized by Google

nur sehr wenige enthalten statt des Sauerstoffs *Schwefel*. Es giebt keinen organischen Körper ohne Kohlenstoff, und stets ist dieser darin zu mehr als 1 Atom enthalten.

Diese allgemeine Zusammensetzungsweise bedingt die generische Aehnlichkeit in den Eigenschaften und dem chemischen Verhalten aller organischer Körper. Ihr allgemeiner chemischer Character ist ihre leichte Zersetzbarkeit, ihre grofse Neigung, unter dem Einflufs des Lebens, der Wärme, der starken Säuren und Basen, der Salzbilder etc. ihre Zusammensetzung zu ändern, ihre Elemente zu neuen Verbindungen umzusetzen.

Ueber ihren Schmelz- oder Siedepunkt ohne Luftzutritt *erhitzt*, werden alle organische Körper zerstört. Sehr viele sind nicht einmal ohne Zersetzung schmelzbar oder verflüchtigbar. Häufig besteht die Wirkung der Wärme zunächst darin, dafs von dem Körper ein oder einige Aequivalente Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser, oder Kohlenstoff und Sauerstoff als Kohlensäure austreten, indem der Rest der Elemente zu einem neuen organischen Körper verbunden bleibt, der bei dem Eintreten eines bestimmten höheren Temperaturgrades seinerseits wieder eine ähnliche Verwandlung erleidet. Oder es theilt sich ein organischer Körper durch den Einflufs der Wärme in zwei neue, von denen zuweilen der eine flüchtig, der andere nicht flüchtig ist. Oder es bildet sich gleichzeitig eine noch gröfsere Anzahl von neuen organischen Verbindungen, die oft in dem Moment ihrer Entstehung wieder zerstört werden und dadurch Veranlassung zu einem verwickelten Gemenge von Producten geben, zuletzt gewöhnlich mit Hinterlassung von Kohle. Von den stickstofffreien sind diese gemengten Producte sauer, gewöhnlich von erzeugter Essigsäure, von den stickstoffhaltigen sind sie alkalisch von erzeugtem Ammoniak.

Durch den Einflufs von *Sauerstoff* können die organischen Körper auf mannigfaltige Art verändert werden, theils in Folge einfacher höherer Oxydation, theils in Folge der Bildung von Wasser oder von Kohlensäure. Solche Verwandlungen werden hervorgebracht durch Salpetersäure,

Digitized by Google

Chlorsäure, durch Superoxyde. Bei Glühhitze verbrennen alle organische Körper zu Kohlensäure, Wasser und Stickgas.

Wasserstoff kann man in manchen Fällen organischen Körpern zuführen und sie dadurch in andere verwandeln, durch Wasserzersetzung vermittelst des electrischen Stroms, oder vermittelst Zink oder schwefliger Säure.

Stickstoffhaltige können aus stickstofffreien hervorgebracht werden durch Einwirkung von Ammoniak, dessen Elemente sie sich oft in der Proportion von Ammoniak oder von Amid aneignen.

Schwefel nehmen manche aus Schwefelwasserstoff auf, indem sie, unter Wasser-Bildung, ihren Sauerstoff ganz oder theilweise gegen Schwefel austauschen. Auch *Selen, Tellur* und selbst *Arsenik* können auf ähnliche Weise Elemente organischer Verbindungen werden.

Chlor, und ähnlich die anderen Salzbilder, führt aus der Zusammensetzung Wasserstoff als Chlorwasserstoff fort, oder disponirt die Bildung und Ausscheidung von Wasser, und tritt häufig selbst in die Zusammensetzung ein, organische Verbindungen bildend, die als drittes oder viertes Element Chlor enthalten.

In allen organischen Körpern mufs ein Theil der Grundstoffe zu einem elementartigen Ganzen, zu einem *zusammengesetzten Radical*, zusammengruppirt gedacht werden. Diese zusammengesetzten Radicale haben, gleich dem Cyan und Ammonium, die chemischen Eigenschaften von einfachen Grundstoffen, sie sind die eigentlichen Elemente der organischen Natur, und sie können sich, als Ganzes, unter einander und mit Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, Chlor etc. vereinigen. Die organischen Körper sind also aus der Vereinigung von zusammengesetzten Radicalen, die Kohlenstoff als charakterisirendes Element enthalten, entstanden, die unorganischen Verbindungen dagegen aus der Vereinigung einfacher Radicale.

Die Anzahl der organischen Verbindungen scheint ganz unbegränzt grofs zu sein. Darum aber ist nicht eine ähnlich grofse Anzahl von zusammengesetzten Radicalen anzunehmen. Die Anzahl derselben ist wahrscheinlich ähnlich

Digitized by Google

beschränkt, wie die der einfachen Radicale, d. h. die der eigentlichen Grundstoffe. Denn es ist höchst wahrscheinlich, dafs ein grofser Theil der organischen Körper, welche einfache organische Verbindungen zu sein scheinen, in der That Verbindungen von mehreren, nämlich sogenannte gepaarte Verbindungen sind.

Gepaarte organische Verbindungen entstehen aus der Vereinigung gewöhnlich von Säuren mit gewissen andern organischen, theils neutralen, theils sauren Körpern in einer solchen eigenthümlichen Weise, dafs bei der Vereinigung einer solchen gepaarten Säure mit Basen der mit der Säure verbundene Körper (*der Paarling*) sich nicht von ihr trennt, sondern mit in die Zusammensetzung der Salze eingeht.

Viele durch Säuren gebildete gepaarte Verbindungen aber sind keine Säuren mehr, sondern sind neutrale Körper. Diese aber unterscheiden sich von eigentlichen Salzen wesentlich dadurch, dafs sie mit wirklichen Salzen ihre Bestandtheile nicht durch gegenseitige Zersetzung auswechseln lassen, und dafs der Paarling von der Säure nicht getrennt werden kann, ohne eine Aenderung in seiner Constitution zu erleiden, die entweder darin besteht, dafs er sich in einen isomerischen Körper verwandelt, oder darin, dafs er die Elemente von Wasser aufnimmt und in beiden Fällen als ein neuer Körper zum Vorschein kommt (z. B. die Fette, die säurehaltigen Aetherarten).

Eine besondere Klasse von gepaarten organischen Verbindungen ist durch ihre basischen Eigenschaften ausgezeichnet. Diese enthalten als Paarling Ammoniak, dem sie ihre Eigenthümlichkeit, Salzbasen zu sein, verdanken.

Es ist denkbar und wahrscheinlich, dafs sich gepaarte organische Verbindungen mit gepaarten vereinigen können; gewifs ist es, dafs organische Körper in vielen Fällen den Paarling von unorganischen Verbindungen bilden (z. B. Benzoëschwefelsäure), wie umgekehrt unorganische Verbindungen, z. B. Amid, Chlorkohlenstoff etc., den Paarling für organische Körper ausmachen.

Die Elementar-Zusammensetzung der organischen Kör-

Digitized by Google

per ist mit grofser Genauigkeit bestimmbar. Die Analyse der gewöhnlichen beruht darauf, dafs der Kohlenstoff zu Kohlensäure und der Wasserstoff zu Wasser oxydirt, und aus der Quantität dieser Verbrennungsproducte die des Kohlenstoffs und Wasserstoffs berechnet werden. Der Stickstoff wird dabei als Stickgas erhalten und gemessen, oder er wird durch eine besondere Operation in Ammoniak verwandelt und gewogen. Der Sauerstoff wird aus dem Verlust indirect bestimmt.

Die gewöhnlichste Methode, wie diese Analysen ausgeführt werden, besteht darin, dafs man den zu analysirenden Körper, genau abgewogen, mit einem grofsen Ueberschufs von Kupferoxyd mengt und, nach der sorgfältigsten Entfernung aller Feuchtigkeit, der Glühhitze aussetzt, zuletzt mit Anwendung eines Stromes von reinem Sauerstoffgas, in einem Apparat, welcher eine vollständige Aufsammlung und quantitative Bestimmung der gebildeten Kohlensäure, des Wassers und des Stickgases gestattet. Die Verwandlung des Stickstoffs in Ammoniak geschieht dadurch, dafs der Körper mit einem grofsen Ueberschufs eines trocknen Gemenges von Natron- und Kalkhydrat vermischt und geglüht wird. Das gebildete Ammoniak wird in Salzsäure aufgefangen und als Chlorplatinammonium gewogen.

Als Beispiel der Berechnung einer solchen Analyse möge die der Essigsäure dienen.

100 Theile reiner liquider Essigsäure geben bei der Verbrennung:

146,65	Kohlensäure	= 40,04	*Kohlenstoff*
59,96	Wasser	= 6,65	*Wasserstoff*
	Verlust	= 53,31	*Sauerstoff*
		= 100,00.	

Hierdurch hat man also die procentische Zusammensetzung der Essigsäure erfahren; allein es läfst sich hieraus nicht eher ein Schlufs auf die Anzahl der darin enthaltenen einfachen Atome ziehen, als bis man weifs, was 1 Atom Essigsäure wiegt. Dieses findet man, wenn man die Säure in bestimmter Proportion mit einer unorganischen Basis vereinigt und die Verbindung analysirt. Die Gewichts-

Digitized by Google

menge, welche dann mit dem Gewicht von 1 Atom der Base verbunden war, ist das Atomgewicht der Säure, oder in manchen Fällen ein Multiplum oder Submultiplum davon, immer aber so beschaffen, dafs wenn die Analysen in jeder Beziehung gehörig genau ausgeführt sind, die Atomen-Anzahl eines jeden der Bestandtheile erhalten wird, wenn man seine gefundene Atomgewichtsmenge mit dem Atomgewicht eines jeden Elementes dividirt.

Wird die Essigsäure mit einer Basis, z. B. Bleioxyd, vereinigt, so scheiden sich von 100 Th. Säure 14,99 Th. Wasser ab, an dessen Stelle Bleioxyd tritt. Die liquide Essigsäure enthält also einen Theil des gefundenen Wasserstoffs und Sauerstoffs als Wasser. Der Sauerstoff dieses Wassers ist = 13,33 oder $\frac{1}{4}$ vom ganzen Sauerstoffgehalt der Essigsäure.

In 100 Th. des wohlgetrockneten essigsauren Bleioxyds findet man 68,61 Th. Bleioxyd und 31,39 wasserfreie Essigsäure. Das gesuchte Atomgewicht der letzteren bekommt man durch die Proportion 68,61 : 31,39 = 1394,6 (Atomgewicht des Bleioxyds): x = 637,919.

Durch die Analyse mit Kupferoxyd findet man ferner in diesem Bleisalz:

Bleioxyd	—	68,61
Kohlenstoff	—	14,79
Wasserstoff	—	1,84
Sauerstoff	—	14,76
		100,00.

Hieraus findet man die absolute Atomen-Anzahl der Elemente der Essigsäure dadurch, dafs man berechnet, wieviel Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in der Summe der Atomzahlen aller Elemente, das heifst in dem vorher bestimmten Atomgewicht enthalten ist:

31,39 Th. Essigsäure (in dem Bleisalz) enthalten:

14,79 Kohlenstoff,	also enthalten		637,919	Theile	= 300,48 C.
1,84 Wasserstoff,	—	—	637,919	—	= 37,44 H.
14,76 Sauerstoff,	—	—	637,919	—	= 300,00 O.
					637,92.

300,48 ist die Summe der Atome des Kohlenstoffs in

Digitized by Google

1 Atomgewicht wasserfreier Essigsäure. Mit dem Atomgewicht des Kohlenstoffs dividirt, giebt die Anzahl der Kohlenstoffatome; und eben so die übrigen Elemente.

$$\frac{300,48}{75,12} = 4 \text{ At. Kohlenstoff.}$$

$$\frac{37,44}{12,48} = 3 \text{ Aeq. Wasserstoff.}$$

$$\frac{300,00}{100,00} = 3 \text{ At. Sauerstoff.}$$

Die Zusammensetzung der wasserfreien Essigsäure wird also durch die Formel $C^4 \bar{H}^3 O^3$ ausgedrückt, die des Bleisalzes durch $\dot{Pb} + C^4 \bar{H}^3 O^3$, und die der liquiden wasserhaltigen Säure durch $\dot{\bar{H}} + C^4 \bar{H}^3 O^3$; denn da der Sauerstoff des Wassers in letzterer gleich ist dem Sauerstoff des Bleioxyds in dem Bleisalz, und das Bleioxyd = 1 Atom ist, so müssen die 14,99 Proc. Wasser ebenfalls 1 Atom ausmachen. Die Wassermenge in der liquiden Säure ist also ein Aequivalent von der Bleioxydmenge im Bleisalz, oder ihre Quantitäten verhalten sich zu einander wie ihre Atomgewichte.

Es kommen Fälle vor, wo sich das Atomgewicht eines organischen Körpers nicht durch Vereinigung mit einem unorganischen bestimmen läfst. Man kann dann zwar durch Berechnung aus dem procentischen Resultat eine wahrscheinliche Berechnung der relativen Atomen-Anzahl aufstellen; allein sie bleibt dann immer unsicher. Zuweilen geben dann die Zersetzungsproducte Aufschlufs über die wahre Atom-Zusammensetzung.

Die organischen Stoffe können, nach ihrem Vorkommen, zunächst in *Pflanzen-* und in *Thier-Stoffe* eingetheilt werden. Eine rationelle Classification nach ihrer Zusammensetzung ist gegenwärtig noch nicht consequent durchzuführen.

Digitized by Google

PFLANZENSTOFFE.

In dem Folgenden sind sie, ohne Rücksicht auf ihre Zusammensetzung, nach folgenden empirischen Haupt-Gruppen abgehandelt:

I. *Säuren.* II. *Basen.* III. *Neutrale Stoffe.* IV. *Producte von der Gährung des Zuckers.* V. *Eigenthümliche Producte von der Zersetzung in höherer Temperatur.*

I. SÄUREN.

Mehrere Pflanzensäuren kommen im Pflanzenreich sehr allgemein vor, theils frei, theils gebunden an Basen; andere sind nur gewissen Geschlechtern eigenthümlich. Sie haben im Allgemeinen alle Eigenschaften der Säuren mit einfachem Radical und befolgen dieselben Verbindungsgesetze wie diese. Keine der natürlich vorkommenden Pflanzensäuren enthält Stickstoff. Alle enthalten basisches Wasser gebunden, was in den meisten Fällen nur durch Vereinigung der Säure mit anderen Basen abscheidbar ist.

1. Weinsäure.

Vorkommen. Vorzüglich im Safte der Trauben. Der aus jungem Wein sich absetzende *Weinstein* ist zweifach weinsaures Kali.

Darstellung. Gereinigter Weinstein wird als feines Pulver mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts fein geriebener Kreide vermischt und das Gemenge nach und nach in kleinen Antheilen in siedendes Wasser geschüttet, wobei er zerlegt wird in neutrales weinsaures Kali, welches aufgelöst bleibt, und in weinsaure Kalkerde, die sich als ein weifses, unlösliches Pulver abscheidet. Durch Chlorcalcium-Lösung wird seinerseits das entstandene neutrale Kalisalz in Chlorkalium und in weinsaure Kalkerde verwandelt. Aus dem erhalte-

Digitized by Google

nen Kalksalz wird durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure die Weinsäure abgeschieden, der Gyps abfiltrirt und die Lösung der Säure zum Krystallisiren abgedampft *).

Eigenschaften. Krystallisirt in wasserhellen schiefen rhombischen Prismen von stark saurem Geschmack, geruchlos, in Wasser leicht löslich. Sie ist $\dot{H}\overline{Tr}$, enthält also 1 Atom basisches Wasser, $=$ 11,93 Procent.

Im wasserfreien Zustande besteht die Weinsäure aus

		In 100 Theilen:
4 Atomen Kohlenstoff	$=$ 300,48	36,403
2 Aequival. Wasserstoff	$=$ 24,96	3,024
5 Atomen Sauerstoff	$=$ 500,00	60,573
$C^4 H^2 O^5$ oder $\overline{Tr}$ **)	$=$ 825,44	100,00.

Zersetzungen. Bis zu 200° erhitzt, schmilzt sie, verliert stufenweise verschiedene Bruchtheile von ihrem Wassergehalt, zuletzt den ganzen, und ist nun eine weiſse, in Wasser unlösliche Masse, die mit basenfreier Weinsäure isomerisch ist und sich in Berührung mit Wasser oder Basen nach und nach wieder in Weinsäure verwandelt. Noch weiter erhitzt, zerlegt sie sich in Kohlensäure und eine neue schmelzbare und flüchtige, leicht lösliche und krystallisirbare Säure, die *Brenzweinsäure*, $= \dot{H} + C^5 H^3 O^3$. An offener Luft erhitzt, verbreitet die Weinsäure, so wie ihre Salze, den Geruch nach gebranntem Zucker.

Weinsaure Salze.

Weinsaures Kali. Neutrales, $\dot{K}\overline{Tr}$, krystallisirbar, leicht löslich, Säuren fällen aus seiner Lösung das folgende saure Salz. *Zweifach*, $\dot{K}\overline{Tr} + \dot{H}\overline{Tr}$ (Weinstein, Tartarus). Setzt sich im unreinen Zustand in grauen oder schmutzig rothen Krusten in den Fässern aus dem Wein ab. Das reine Salz

*) 1 Th. concentrirte Schwefelsäure auf 2½ Th. trocknen weinsauren Kalk.

**) Auf diese Weise pflegt man das Atom der Pflanzensäuren zu bezeichnen, nämlich durch den Anfangsbuchstaben ihres lateinischen Namens mit einem horizontalen Strich darüber.

Digitized by Google

bildet weiſse, durchscheinende, schwach säuerlich schmekkende, sehr schwer lösliche Krystalle. Wird bei Zusatz von überschüssiger Weinsäure aus den concentrirten Lösungen fast aller Kalisalze als weiſses Krystallpulver niedergeschlagen.

Weinsaures Natron, neutrales und saures, beide krystallisirbar, letzteres viel leichter löslich als der Weinstein.

Weinsaures Kali-Natron, $\dot{K}\bar{T}r + \dot{Na}\bar{T}r + 10\dot{H}$. Entsteht durch Sättigen von Weinstein mit kohlensaurem Natron. Sehr groſs krystallisirend, leicht löslich, luftbeständig.

Weinsaures Kali-Ammoniumoxyd, $\dot{N}H^4\bar{T}r + \dot{K}\bar{T}r$. Durch Sättigen von Weinstein mit Ammoniak. Krystallisirbar, leicht löslich, verwitternd.

Weinsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\bar{T}r + 4\dot{H}$. Weiſses Pulver, in Wasser kaum löslich. Setzt sich aus einem Gemische von Kalkwasser mit überschüssiger Weinsäure in glänzenden Krystallen ab.

Weinsaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\bar{T}r$, weiſs, pulverig, höchst schwer löslich. Aehnlich das Kali-Doppelsalz, erhalten durch Kochen von Weinstein mit Wasser und Eisen. Das *Eisenoxydsalz*, $\dddot{\bar{F}}e\bar{T}r^3$, ist braun, leicht löslich. Sein Kali-Doppelsalz ist braun, amorph, leicht löslich. Alkalien fällen aus der Lösung kein Eisenoxyd. Beim Sieden entwikkelt sie Kohlensäure und enthält dann grünbraunes Oxyd-Oxydul-Salz.

Weinsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\bar{T}r + 2\dot{H}$. In Wasser unlösliches, weiſses, krystallinisches Pulver.

Weinsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\bar{T}r$. Eben so.

Weinsaures Kali-Antimonoxyd, $\dot{K}\bar{T}r + \dddot{\bar{S}}b\bar{T}r + 2\dot{H}$. Brechweinstein, Tartarus emeticus. Wird durch Kochen von Wasser mit Weinstein und Antimonoxyd bereitet. Krystallisirt aus der filtrirten Auflösung in glänzenden, octaëdrischen Krystallen, die leicht verwittern. In 14 Th. kalten, in 2 Th. siedenden Wassers löslich. Säuren fällen aus seiner Lösung unlösliche Antimonoxyd-Verbindungen; von Alkalien wird sie wenig oder nicht gefällt. Bis zu 190°

Digitized by Google

erhitzt, verliert das wasserfreie Salz ohne zu schmelzen noch 2 At. Wasser, gebildet aus den Elementen der Säure, die sich nachher in Berührung mit Wasser regenerirt.

2. Traubensäure.

Vorkommen. Im Traubensaft an Kali gebunden, jedoch weniger allgemein und in geringerer Menge als die Weinsäure.

Eigenschaften. Wasserklare, stark sauer schmeckende Krystalle, von anderer Form als die der Weinsäure. Enthält 2 At. Wasser, wovon die Hälfte beim Erwärmen entweicht. Die verwitterte Säure hat absolut dieselbe Zusammensetzung wie die krystallisirte Weinsäure; in ihren Salzen, ungeachtet der Verschiedenheit ihrer Krystallformen und anderen Eigenschaften, ist die Basis genau mit derselben Anzahl von Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoff-Atomen verbunden, wie in den entsprechenden weinsauren Salzen. Beide Säuren haben also gleiches Atomgewicht.

Zersetzungen. Analog denen der Weinsäure; bei der Destillation zerlegt sie sich in Kohlensäure, Wasser und eine neue, nicht krystallisirbare Säure, die *Brenztraubensäure* $= \dot{H} + C^6 H^3 O^5$.

In concentrirten Lösungen von Kalisalzen bewirkt die Traubensäure denselben krystallinischen Niederschlag wie die Weinsäure. Mit überschüssigem Kalkwasser entsteht ein Niederschlag, der in Salmiaklösung unlöslich ist. Der von Weinsäure ist darin leicht löslich.

3. Citronensäure.

Vorkommen. Vorzüglich im Safte der Citronen, im freien Zustand; ferner in den Johannis- und Stachelbeeren und mehreren anderen Früchten.

Darstellung. Durch Kochen mit Eiweiſs geklärter und filtrirter Citronensaft wird mit gepulverter Kreide gesättigt, die unlöslich abgeschiedene citronensaure Kalkerde abfiltrirt, gewaschen und durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Durch unmittelbare Abdampfung des Citronensaftes

Digitized by Google

ist die Säure, wegen anderer Beimischungen, nicht krystallisirt zu erhalten.

Eigenschaften. Farblose, durchsichtige, rhombische Prismen von stark und angenehm saurem Geschmack, ohne Geruch; in Wasser leicht löslich.

In den neutralen citronensauren Salzen ist 1 At. Basis mit 4 At. Kohlenstoff, 2 Aeq. Wasserstoff und 4 At. Sauerstoff verbunden, die Citronensäure ist also $C^4 H^2 O^4 = \bar{Ci}$ $= 725{,}44$.

Die aus einer bei $+100°$ gesättigten Auflösung krystallisirende Säure ist $= \dot{H} + C^4 H^2 O^4$, also neutrales Citrat von Wasser; diese Krystalle verwittern nicht; bei etwas über 100° sind sie ohne Zersetzung schmelzbar; nur durch andere Basen kann das basische Wasseratom $= 13\frac{1}{3}$ Proc. abgeschieden werden.

Die bei gewöhnlicher Temperatur gebildeten Krystalle, verschieden in der Form von den vorhergehenden, sind $= 4\dot{H} + 3 C^4 H^2 O^4$ oder ein Doppelsalz von 2 At. neutralem mit 1 At. basischem Wasser-Citrat $= 2(\dot{H} C^4 H^2 O^4) + (\dot{H}^2 C^4 H^2 O^4)$. Beim Erwärmen verwittern diese Krystalle unter Verlust des halben Wassergehalts $= 8\frac{1}{2}$ Proc.; diese verwitterte Säure ist dann $2\dot{H} + 3 C^4 H^2 O^4$ oder das Sesquicitrat von Wasser.

Zersetzungen. Siehe Aconitsäure.

Citronensaure Salze.

Wasserfreie citronensaure Salze bis zu 190° erhitzt, geben $\frac{1}{3}$ Atomgewicht Wasser ab, gebildet von den Elementen der Säure, von welcher dadurch ein Theil in Aconitsäure verwandelt wird, so z. B. das in grofsen Krystallen anschiefsende *Natronsalz*, von welchem 3 Atome bei 190° in $2\dot{N}a C^4 H^2 O^4 + \dot{N}a C^4 H O^3$ verwandelt werden. In Berührung mit Wasser wird die Citronensäure regenerirt. Das durch Fällung entstehende weifse, unlösliche *Silbersalz* erleidet diese Verwandlung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Digitized by Google

Freie Citronensäure wird durch überschüssiges Kalkwasser nicht gefällt. Mit Chlorcalcium und Ammoniak entsteht ein Niederschlag.

4. Aconitsäure.

Vorkommen. An Kalkerde gebunden in Aconitum Napellus und in Equisetum fluviatile.

Bildung. Durch Zersetzung der Citronensäure in höherer Temperatur. Citronensäure, in einer Retorte erhitzt, schmilzt zuerst unter Verlust von Wasser. Bei gesteigerter Hitze wird sie dann zerlegt in Kohlenoxydgas, Kohlensäuregas und Aceton, die sich verflüchtigen, und in Aconitsäure, die zurückbleibt. Man unterbricht die Destillation, sobald ölartige Streifen von Itaconsäure überzugehen anfangen. Aus dem Rückstande wird die Aconitsäure, zur Trennung von noch unzersetzter Citronensäure, durch Aether ausgezogen.

Eigenschaften. Farblose, körnig krystallinische, nicht deutlich krystallisirbare Masse; luftbeständig, von saurem Geschmack, ohne Geruch, in Wasser sehr leicht löslich. — Eine Auflösung von aconitsaurem Natron mit Chlorcalcium vermischt und durch Abdampfen concentrirt, setzt aconitsauren Kalk in farblosen, schwerlöslichen Prismen ab.

Zusammensetzung. $= \dot{H} + C^4 H O^3$.

Zersetzungen. Bis zum Schmelzen erhitzt, zersetzt sie sich in Kohlensäure und *Itaconsäure* $= \dot{H} C^5 H^2 O^3$, die als ein ölartiges, nachher krystallinisch erstarrendes Liquidum überdestillirt. Aus 3 At. Aconitsäure entstehen 2 At. Kohlensäure und 2 At. Itaconsäure. Diese Säure, sonst Brenzcitronensäure genannt, ist in Wasser löslich und daraus krystallisirbar. Wird die krystallisirte Säure von Neuem destillirt, so verwandelt sie sich, unter Abscheidung von Wasser, in die mit ihr isomerische *Citraconsäure* $= C^5 H^2 O^3$, die, nebst Wasser, als ein öliges, saures, in Wasser schwer lösliches Liquidum übergeht. An der Luft zieht sie Wasser an und krystallisirt zu $\dot{H} + C^5 H^2 O^3$, die andere Eigenschaften als die wasserhaltige Itaconsäure hat und mit den Basen anders beschaffene Salze bildet.

Digitized by Google

5. Aepfelsäure.

Vorkommen. In den sauren Aepfeln, in den Vogelbeeren, in den Johannis- und Stachelbeeren und vielen anderen Frucht- und Pflanzen-Säften.

Darstellung. Der Saft unreifer Vogelbeeren wird mit Eiweifs vermischt, gekocht, filtrirt und so lange mit aufgelöstem essigsauren Bleioxyd versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Dieses unreine äpfelsaure Bleioxyd verwandelt sich nach etwa 24 Stunden in Gruppen von Krystallen; man spült es ab, kocht es mit verdünnter Schwefelsäure, sättigt die vom entstandenen schwefelsauren Blei abfiltrirte, noch unreine Aepfelsäure halb mit Ammoniak, und läfst das gebildete saure Salz wiederholt krystallisiren. Aus dem so gereinigten Salz wird wieder durch Bleisalz reines äpfelsaures Bleioxyd gefällt, und aus diesem nach dem Auswaschen durch verdünnte Schwefelsäure oder durch Schwefelwasserstoff die Säure abgeschieden.

Eigenschaften. Krystallisirbar, jedoch nur schwierig, an der Luft zerfliefslich, sehr sauer schmeckend, geruchlos. Bei 83° unzersetzt schmelzbar.

Zusammensetzung. Dieselbe wie die der Citronensäure, $=C^4H^2O^4=\bar{M}a$. Die krystallisirte Säure ist $=\dot{H}+C^4H^2O^4$.

Zersetzungen. Längere Zeit bis zu 150° erhitzt, zerfällt sie gerade auf in Wasser und in eine andere wasserhaltige Säure, die Fumarsäure.

Die Aepfelsäure wird nicht durch Kalkwasser gefällt, auch nicht durch Chlorcalcium und Ammoniak.

Aepfelsaure Salze.

Die *neutralen äpfelsauren Alkalien* sind zerfliefslich, schwierig krystallisirbar. Das *saure Ammoniumoxydsalz* ist gut krystallisirbar, luftbeständig.

Aepfelsaure Kalkerde, $\dot{C}a\bar{M}a$, bei Siedhitze gebildet, ist ein schwer lösliches krystallinisches Pulver. Das *saure Salz*, $\dot{C}a\bar{M}a+\dot{H}\bar{M}a+6\dot{H}$, bildet grofse, durchsichtige, in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht lösliche Krystalle.

Digitized by Google

Diese Eigenschaften der Kalksalze benutzt man zu einer vortheilhaften Darstellung der Aepfelsäure. Man sättigt den filtrirten Vogelbeersaft mit Kalkmilch, so dafs er noch schwach sauer bleibt, und erhitzt dann bis zum Sieden, wobei sich das neutrale Salz abscheidet. Die abgegossene Flüssigkeit wird von Neuem mit Kalkmilch versetzt und abermals gekocht. Alles gefällte Salz wird mit kaltem Wasser gewaschen und in siedendheifser, mit 10 Th. Wasser verdünnter Salpetersäure bis zur Sättigung aufgelöst. Beim Erkalten krystallisirt daraus das saure Salz, das nachher durch essigsaures Bleioxyd in Bleisalz verwandelt wird.

Aepfelsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\bar{M} + 3\dot{H}$, bildet einen weifsen, geronnenen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit unter der Flüssigkeit in glänzende Krystallnadeln verwandelt. Schmilzt in siedendem Wasser wie ein Harz; nur wenig löslich.

6. Fumarsäure.

Vorkommen. In Fumaria officinalis, in Glaucium luteum und im Isländischen Moos.

Darstellung. Aus jenen Pflanzen, namentlich aus dem Saft der Fumaria, auf ähnliche Weise wie die Aepfelsäure. Am besten durch längeres Erhitzen von Aepfelsäure bei 150°.

Eigenschaften. Auf letztere Art entstanden bildet sie grofse gestreifte Prismen. Aus ihrer siedend gesättigten Lösung scheidet sie sich in feinen Krystallschuppen ab. Sie braucht 200 Th. kaltes Wasser zur Auflösung.

Zusammensetzung. Dieselbe wie die Aconitsäure.

Zersetzung. Bis zu 200° erhitzt, verwandelt sie sich in die mit ihr isomerische

Mafursäure (Maleïnsäure), die überdestillirt. Krystallisirt in durchsichtigen Prismen von scharf saurem Geschmack; in Wasser leicht löslich.

7. Chinasäure.

Vorkommen. Nur in den ächten Chinarinden, gebunden an Kalkerde.

Digitized by Google

Eigenschaften. Wasserklare, luftbeständige Krystalle von saurem Geschmack, in Wasser leicht löslich. Sie sind $=\dot{H}+C^7H^5O^5$. — Die meisten chinasauren Salze, selbst das Kalk-, Blei- und Silber-Salz, sind in Wasser leicht löslich.

Zersetzungen. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, verwandelt sie sich in farbloses Hydrochinon, Benzoësäure, Phanolsäure und spirige Säure, die, unter Zurücklassung von Kohle, mit anderen, secundären Producten überdestilliren. Mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure vermischt*) und erwärmt, verwandelt sie sich in Kohlensäure, Ameisensäure und Chinon.

a) Chinon, $=C^{24}H^8O^8$. Es sublimirt sich in langen, schön gelben Prismen, ist leicht schmelzbar, sehr flüchtig, riecht höchst reizend, in Wasser und Alkohol löslich. Es läſst sich, ohne Aenderung des relativen Verhältnisses zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff, in folgende Körper verwandeln:

b) Farbloses Hydrochinon, $=C^{24}H^{12}O^8$, entsteht augenblicklich, wenn Chinon mit Wasserstoff im Ausscheidungszustand in Berührung kommt, z. B. mit in Wasser aufgelöster schwefliger Säure, mit Jodwasserstoff oder Tellurwasserstoff. Farblose Prismen, ohne Geruch, leicht schmelzbar und sublimirbar, in Wasser leicht löslich.

c) Grünes Hydrochinon, $=C^{24}H^{10}O^8$, bildet sich bei Einwirkung einer unzureichenden Menge von schwefliger Säure auf Chinonlösung, oder bei Vermischung der Chinonlösung mit einer Lösung von farblosem Hydrochinon, oder überhaupt wenn man letzterem Wasserstoff entzieht, z. B. durch Chlor, Eisenchlorid, Salpetersäure etc. In allen Fällen scheidet es sich krystallisirt ab in langen, dünnen Prismen von dem prachtvollsten grünen Metallglanz. Es riecht schwach wie Chinon, ist leicht schmelzbar, partiell sublimirbar, in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol mit gelber Farbe.

---

*) 1 Th. Chinasäure, 4 Th. Braunstein, 1 Th. Schwefelsäure verdünnt mit $\frac{1}{2}$ Th. Wasser.


Digitized by Google

d) Chlorhydrochinon, $= C^{24} H^{10} O^{8} Cl^{2}$, entsteht durch Auflösung von Chinon in concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Farblose Prismen von eigenem Geruch und süfslichem Geschmack; leicht schmelzbar, in glänzenden Blättern partiell sublimirbar. In Wasser leicht löslich.

e) Sulfohydrochinon, $= C^{24} H^{8} O^{7} S + 3HS$, scheidet sich als ein amorpher brauner Niederschlag ab beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine Chinonlösung. Geruchlos, leicht schmelzbar, in Wasser unlöslich, in Alkohol mit gelbrother Farbe leicht löslich.

8. Bernsteinsäure.

Vorkommen. Im Bernstein. Erzeugt kann sie werden durch lange Einwirkung von Salpetersäure auf Stearinsäure oder auf Wallrath.

Darstellung. Durch Schmelzen des Bernsteins in einer Retorte, wobei sich die Säure theils sublimirt, theils in Wasser aufgelöst überdestillirt.

Eigenschaften. Farblose, durchscheinende Krystalle, von schwach saurem Geschmack, ohne Geruch; schmilzt in der Wärme und sublimirt sich in Krystallen, indem sie dabei, je nach rascherer oder längerer Einwirkung der Wärme, ihren halben oder ganzen Gehalt an basischem Wasser verliert. Ist entzündbar und verbrennt mit heller Flamme. In kaltem Wasser schwer löslich. Die aus Wasser krystallisirte Säure ist $= \dot{H} + C^{4} H^{2} O^{3}$.

Succinamid, $C^{8} H^{5} N O^{4}$ ($= NH^{2} + C^{8} H^{3} O^{4}$?), entsteht durch gelindes Erhitzen von wasserfreier Bernsteinsäure in trocknem Ammoniakgas. Sublimirt sich in farblosen Prismen, in Wasser leicht löslich.

9. Benzoësäure.

Vorkommen. Vorzüglich in der Benzoë, dem Harz von Styrax Benzoin in Ostindien.

Darstellung. Durch Schmelzen der Benzoë, am besten in einer mit Löschpapier überbundenen Schaale, auf die eine Papiertute gestellt wird, in welcher sich der Dampf der ver-

flüchtigten Säure zu Krystallnadeln condensirt. Zweckmäfsiger durch Kochen des gepulverten Harzes mit Kalkhydrat, Filtriren und Concentriren der entstandenen Auflösung von benzoësaurem Kalk, und Zersetzung desselben durch Salzsäure, wobei die Benzoësäure krystallinisch ausgeschieden wird.

Eigenschaften. Glänzend weifse, lange, sehr dünne, etwas biegsame Nadeln und Blättchen; ohne Geruch, schmeckt schwach; schmilzt beim Erwärmen, erstarrt beim Erkalten krystallinisch; entzündbar und mit leuchtender Flamme verbrennend. Unzersetzt sublimirbar. In kaltem Wasser nur in sehr geringer Menge löslich.

Die krystallisirte Benzoësäure ist $=\dot{H}+C^{14}H^{5}O^{3}$. Atomgewicht der wasserfreien $=1414,07=\bar{B}z$.

Das *Silbersalz* ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, aus heifsem krystallisirbar.

Ihre Bildung aus Bittermandelöl siehe bei Amygdalin.

Zersetzungen:

1. Benzoëschwefelsäure, $\dot{H}^{2}+C^{14}H^{4}O^{2}\dddot{S}^{2}$. Entsteht, wenn man zu krystallisirter Benzoësäure den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure leitet, wobei aus der Benzoësäure 2 Atome Wasser ausgeschieden werden. — Krystallinische, farblose, zerfliefsliche, stark saure Masse, bildet mit Basen ohne Zersetzung eigene Salze. Das neutrale, leichtlösliche Barytsalz ist $=\dot{B}a^{2}+C^{14}H^{4}O^{2}\dddot{S}^{2}$, das saure, schwerlösliche, gut krystallisirende Barytsalz ist $=\dot{H}\dot{B}a+C^{14}H^{4}O^{2}\dddot{S}^{2}$.

2. Benzoësalpetersäure, $\dot{H}+C^{14}H^{4}O^{2}\ddot{\dddot{N}}$. Entsteht durch Einwirkung von concentrirter heifser Salpetersäure auf Benzoësäure. Aus der Auflösung krystallisirt beim Erkalten die neue Säure in feinen Nadeln und Blättchen, ganz ähnlich der Benzoësäure, mit der sie auch im Uebrigen grofse Aehnlichkeit hat. Ihr schwerlösliches, krystallisirbares Silbersalz ist $=\dot{A}g+C^{14}H^{4}O^{2}\ddot{\dddot{N}}$.

3. Benzol (Benzin) $=C^{12}H^{6}$. Krystallisirte Benzoësäure, mit überschüssigem Kalkhydrat destillirt, zerfällt ge-

Digitized by Google

rade auf in Kohlensäure und in einen ölartigen Kohlenwasserstoff, das Benzol, welches überdestillirt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, angenehm riechend, mit Wasser nicht mischbar, 0,85 spec. Gewicht, +86° Siedepunkt, bei 0° fest, krystallinisch. Mit leuchtender Flamme brennbar. Verbindet sich mit Chlor zu einem krystallisirbaren Körper. Wird durch rauchende Salpetersäure in *Nitrobenzid* $= C^{12}H^{5}NO^{4}$ $(= C^{12}H^{5}O\ddot{N})$ verwandelt; ein blafsgelbes, in Wasser untersinkendes Liquidum von süfsem Geschmack und eigenem Geruch, bei 213° siedend, bei +3° starr.

10. Mekonsäure.

Vorkommen. Im Milchsaft des Mohns und dem daraus bereiteten Opium.

Eigenschaften. Krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen oder Prismen, von schwach saurem Geschmack, in Wasser schwer löslich. Färbt die aufgelösten Eisenoxydsalze tief roth. Ist bei +100° getrocknet $= \dot{H} + C^{7}HO^{6}$. Die krystallisirte enthält aufserdem 21 Procent Wasser.

Zersetzung. Bis zu 200° erhitzt oder mit Salzsäure gekocht, zerfällt sie gerade auf in Kohlensäure und *Komensäure*, $= \dot{H} + C^{6}HO^{4}$, welche in sehr harten, schwerlöslichen Körnern krystallisirt, und welche ihrerseits bei der Destillation wieder eine andere, in glänzenden Blättern sublimirbare Säure liefert, die *Pyrokomensäure* $= \dot{H} + C^{10}H^{3}O^{5}$. Mit überschüssiger Kalilauge erwärmt, zersetzt sich die Mekonsäure in Oxalsäure, Kohlensäure und eine braune Humin-Substanz.

Es giebt aufserdem noch viele andere organische Säuren dieser Art, theils kommen sie nur selten vor und bieten weniger allgemeines Interesse dar, theils sind sie Producte von Verwandlungsprocessen anderer Pflanzenstoffe, und können im Zusammenhang mit diesen betrachtet werden.

Digitized by Google

II. BASEN.

Die organischen Salzbasen (Pflanzenalkalien) kommen in den verschiedensten Pflanzengattungen vor, verbunden mit Pflanzensäuren; sie machen in der Regel, ungeachtet der geringen Menge, in der sie vorhanden sind, den wirksamen Bestandtheil solcher Pflanzen aus, die durch ihre Giftigkeit oder Heilkraft ausgezeichnet sind. Die meisten sind krystallisirbar, nicht flüchtig, einige sind liquid und flüchtig. Die meisten sind farblos, einige sind gefärbt. Fast alle sind in Wasser wenig löslich, viel löslicher dagegen in Alkohol. Die meisten schmecken sehr bitter, reagiren alkalisch, und sättigen, gleich den unorganischen Basen, die Säuren zu Salzen.

Ihre Darstellung besteht mehrentheils darin, dafs die Pflanzensubstanz (die Wurzel, die Rinde, die Früchte) mit sehr verdünnter Salzsäure ausgezogen und die Salzbase dann durch ein Alkali gefällt wird. Allein da hierbei zugleich viele andere Substanzen mit ausgezogen und mit gefällt werden, so müssen zu deren Entfernung noch verschiedene Reinigungsoperationen vorgenommen werden, wodurch die Isolirung dieser Körper gewöhnlich sehr umständlich und schwierig wird.

Alle organischen Basen enthalten Stickstoff; die liquiden enthalten keinen Sauerstoff. Bei ihrer Vereinigung mit Sauerstoffsäuren tritt in die Zusammensetzung der Salze 1 Atom Wasser ein, welches nicht ohne Zerstörung des Salzes wieder abscheidbar ist, und bei der Vereinigung mit Wasserstoffsäuren wird kein Wasser gebildet und abgeschieden. Die organischen Basen sind daher als gepaarte Ammoniak-Verbindungen zu betrachten, deren Ammoniak-Gehalt sich bei der Vereinigung mit Säuren in Ammonium oder Ammoniumoxyd verwandelt, ohne den Paarling fahren zu lassen. (Vergl. Th. I. S. 107 u. 109.)

Mit den Chloriden von Platin und Quecksilber bilden ihre aus der Vereinigung mit Chlorwasserstoffsäure entstan-

Digitized by Google

denen Salze Doppelsalze, in Zusammensetzung und Eigenschaften vollkommen analog den entsprechenden Ammonium-Doppelsalzen. Die unlöslichen oder schwerlöslichen dieser Doppelsalze werden als gelbe oder weifse, häufig krystallinische Niederschläge gefällt, wenn ein aufgelöstes Salz der Base, versetzt mit etwas Salzsäure, mit einer Lösung von Platin- oder Quecksilber-Chlorid vermischt wird. Die Salze der meisten Basen bilden mit Gerbsäure unlösliche Niederschläge *).

Morphin, Codeïn, Narcotin, Thebaïn, Narceïn.

Vorkommen. Nur im Opium, dem eingetrockneten Milchsaft des Mohns. Aus gewissen Opiumsorten hat man noch zwei andere, bis jetzt wenig untersuchte Basen ausgezogen.

Darstellung. Zerkleinertes Opium wird wiederholt mit kaltem Wasser ausgezogen. Im Rückstand bleibt das meiste Narcotin, ausziehbar durch verdünnte Salzsäure oder durch kochenden Alkohol oder Aether. Die Wasser-Auflösung wird nach dem Concentriren durch Eindampfen mit einer Auflösung von Chlorcalcium vermischt, wodurch unreiner, braungefärbter, mekonsaurer Kalk gefällt wird. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit, mit Salzsäure etwas sauer gemacht, wird mit Thierkohle digerirt, filtrirt und zur Krystallisation verdunstet. Sie erstarrt zu einer strahligen Masse, bestehend aus einem Doppelsalz von Morphin und Codeïn. Es wird ausgeprefst, in heifsem Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag ist Morphin; das Codeïn bleibt in der Auflösung. Sie wird durch Abdampfen concentrirt, wobei sich noch Morphin absetzt, und das Codeïn dann durch überschüssig zugesetztes Kalihydrat, worin

*) In dem Folgenden werden für die einzelnen Basen nur die empirischen Zusammensetzungs-Formeln gegeben, die nach der obigen Betrachtungsweise leicht in rationelle umzusetzen sind, wobei es sich zeigt, dafs in manchen dieser Basen der Paarling ein stickstoffhaltiger Körper ist. Wo keine Formel angegeben wird, ist die Zusammensetzung nicht bekannt.

Digitized by Google

der Rest von Morphin gelöst bleibt, gefällt. In der von dem auskrystallisirten Doppelsalz abgeschiedenen braunen Mutterlauge bleibt Thebaïn, Narcotin etc.

Eine vortheilhaftere Darstellungsweise des Morphins, ohne Rücksicht auf die anderen Basen, ist folgende: Das Opium wird 3 mal nach einander, jedesmal mit der dreifachen Gewichtsmenge Wassers macerirt und die Masse jedesmal stark ausgepreſst. Die erhaltene Auflösung wird siedendheiſs mit ebenfalls siedendheiſser Kalkmilch *) vermischt. Nachdem das Gemische einige Minuten lang gekocht hat, wird es durch Leinen geseiht; in der Kalkmasse bleibt alles Narcotin, die Mekonsäure etc.; die Auflösung enthält alles Morphin. Sie wird durch Eindampfen stark concentrirt, nochmals filtrirt, zum Sieden erhitzt und dann Salmiak in Pulver hinzugesetzt **), wobei das Morphin in kleinen Krystallnadeln ausgeschieden wird.

1. *Morphin.* $C^{34} H^{19} N O^{6}$. Das aus Alkohol krystallisirte bildet kleine farblose, glänzende Prismen, das durch Ammoniak gefällte eine weiſse, pulverige Masse. Schmeckt schwach bitter, reagirt alkalisch. In 1000 Th. Wassers löslich, viel leichter löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Leicht löslich in kaustischem Kali. Schmelzbar, unter Verlust von 5,8 Proc. oder 2 Atomen Wasser, wovon das eine Hydratwasser ist; krystallinisch erstarrend.

Zusammensetzung:

		Aequival.		In 100 Th.
Kohlenstoff	—	34	—	71,618
Wasserstoff	—	19	—	6,649
Stickstoff	—	1	—	4,908
Sauerstoff	—	6	—	16,825

Atomgewicht des wasserfreien = 3566,26.

Mit *Chlorwasserstoffsäure* bildet das Morphin ein in langen feinen Prismen krystallisirtes Salz; ähnlich ist das *schwefelsaure Salz.*

---

*) Welche ungefähr $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des Opiums an Kalk enthält.

**) Auf 1 Pfund Opium 1 Unze Salmiak.

Digitized by Google

Die Auflösung der Morphinsalze färbt sich mit neutralem Eisenchlorid tief blau und reducirt aus Jodsäure Jod, erkennbar durch Stärke. — Von dem Morphin scheinen hauptsächlich die narcotischen Wirkungen des Opiums abzuhängen.

2. *Codeïn*, $C^{34}H^{19}NO^{5}$. Krystallisirt in farblosen Prismen, schmeckt schwach, reagirt alkalisch, in ungefähr 2 Theilen siedenden Wassers löslich, auch in Alkohol und Aether. Schmelzbar, selbst in siedendem Wasser.

3. *Thebaïn*, $C^{25}H^{14}NO^{3}$? Krystallisirbar, alkalisch, von scharfem Geschmack, in Wasser wenig löslich. Noch wenig bekannt.

4. *Narceïn*, $C^{28}H^{24}NO^{12}$? Sehr feine Prismen, von schwach bitterem Geschmack, in 375 Th. Wassers löslich, unlöslich in Aether, bei 92° schmelzbar. Seine Lösungen in Säuren werden beim Concentriren blau.

5. *Narcotin*, $C^{46}H^{25}NO^{14}$. Farblose, glänzende Prismen, ohne Geschmack, in Wasser und kaustischem Kali unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Reagirt nicht alkalisch. Schmelzbar, aber bei 220° verwandelt es sich in Ammoniak und eine braune, schmelzbare, huminartige, stickstofffreie Substanz. Seine Salze krystallisiren nur schwierig oder gar nicht. Aus der sehr bitteren Lösung derselben wird es durch Alkalien als weifses, amorphes Pulver gefällt.

Narcotin, in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und mit Mangansuperoxyd erhitzt, verwandelt sich in Cotarnin, Opiansäure und Wasser.

a) *Cotarnin*, $C^{26}H^{13}NO^{6}$, eine organische Base, krystallisirt in farblosen Prismen, in siedendem Wasser leicht löslich, reagirt alkalisch, schmeckt sehr bitter.

b) *Opiansäure*, $\dot{H}+C^{20}H^{9}O^{9}$, krystallisirt in farblosen, feinen Prismen, schwer löslich, bei 140° schmelzbar, worauf sie lange weich und amorph bleibt, und dann in Wasser und selbst in Alkalien unlöslich geworden ist. Bildet mit Kalk, Baryt, Blei- und Silberoxyd krystallisirbare Salze.

Opiansäure, mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure erwärmt, verwandelt sich in *Hemipinsäure*, $\dot{H}+C^{10}H^{4}O^{5}$,

Digitized by Google

die in grofsen, geschoben 4seitigen Prismen krystallisirt, schwer löslich, schmelzbar und sublimirbar ist.

Opiammon, $C^{40}H^{19}NO^{16}$, ein amidartiger Körper, entsteht durch Erhitzen des opiansauren Ammoniumoxyds bis 100°. Weifses, amorphes Pulver, in Wasser unlöslich, leicht schmelzbar. Mit kaustischer Kalilösung erhitzt, verliert er ½ des Stickstoffs als Ammoniak, indem er sich in eine stickstoffhaltige Säure verwandelt, die durch Säuren aus der gelben Lösung in schön gelben Flocken gefällt wird.

Aus dem folgenden Verhalten der Opiansäure zu schwefliger Säure und zu Schwefelwasserstoff wird es wahrscheinlich, dafs dieselbe, aufser dem basischen Wasseratom, noch 2 Atome Wasser in gepaarter Verbindungsweise enthalte, dafs also ihre Zusammensetzung durch $=\dot{H}+C^{20}H^{7}O^{7}\dot{H}^{2}$ ausgedrückt werden müsse.

Opianschweflige Säure, $\dot{H}+C^{20}H^{7}O^{7}\ddot{S}^{2}$, entsteht durch Auflösen von Opiansäure in warmer liquider schwefliger Säure. Fein krystallinische Masse von bitterlich süfsem Geschmack, ohne Geruch. Bildet mit Bleioxyd und Baryterde leicht lösliche, wohl krystallisirende Salze.

Sulfopiansäure, $\dot{H}+C^{20}H^{7}O^{7}\overset{\prime}{H}^{2}$, entsteht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine +70° warme Lösung von Opiansäure in Wasser und scheidet sich als ein blafsgelbes Pulver ab. In Wasser unlöslich, schmilzt darin bei 100° zu einem gelben, klaren Oel. In Alkohol mit gelber Farbe löslich, daraus in feinen, blafsgelben Prismen krystallisirend. In Alkalien mit gelber Farbe löslich, daraus durch Säuren unverändert fällbar.

Chinin und Cinchonin.

Vorkommen. Nur in den ächten Chinarinden, den Rinden der wahren Cinchona-Arten, verbunden mit Gerbsäure und Chinasäure*).

*) Die Chinarinden, besonders eine unächte Art, die sogenannte China nova, enthalten aufserdem eine schwache Säure, die *Chinovasäure* $=\dot{H}+C^{38}H^{29}O^{9}$. Sie ist weifs, amorph, in Wasser unlöslich; ihre Salze schmecken intensiv bitter.


Digitized by Google

Darstellung. Gröbliches Chinapulver wird wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser macerirt, die abfiltrirte Auflösung mit kohlensaurem Natron vermischt, der Niederschlag gewaschen, geprefst und getrocknet. Er enthält Chinin und Cinchonin, gerbsauren Kalk und andere Stoffe. Die beiden Basen werden durch kochenden Alkohol ausgezogen, die filtrirte, noch stark gefärbte Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und der Alkohol abdestillirt. Beim Erkalten krystallisirt das schwefelsaure Chinin, welches durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren farblos erhalten wird. Aus der gefärbten Mutterlauge wird das schwefelsaure Cinchonin erhalten. Zur Isolirung der Basen löst man diese Salze in Wasser und fällt durch Ammoniak.

1. *Chinin*, $C^{10}H^{11}NO^{2}$. Durch Ammoniak gefällt, bildet es eine weifse, erdige Masse, und ist selbst aus Alkohol nur sehr schwer krystallisirbar. Es ist schmelzbar unter Verlust von Wasser zu einer harzartigen Masse, schmeckt sehr bitter, reagirt alkalisch, in 200 Th. siedenden Wassers löslich, ziemlich leicht löslich in Aether, in Alkohol sehr leicht löslich.

Die meisten Chininsalze sind krystallisirbar, sie schmekken sehr bitter, und werden, aufser durch Alkalien, Platinchlorid und Gerbsäure, auch durch Oxalsäure gefällt.

Schwefelsaures Chinin, basisches, krystallisirt aus einer heifs gesättigten Lösung von Chinin in verdünnter Schwefelsäure in langen, glänzenden Prismen; fabrikmäfsig dargestellt, bildet es gewöhnlich eine aus sehr feinen und kurzen Krystallnadeln bestehende weifse, lockere, leichte Masse. Schmeckt höchst bitter, ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich in schwefelsäurehaltigem Wasser zu einer blau schillernden Flüssigkeit. Schmilzt wie Wachs, wird bei stärkerem Erhitzen schön roth und verkohlt dann. Seine mit Salzsäure vermischte Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben, krystallinischen, mit Quecksilberchlorid einen weifsen Niederschlag, bestehend aus Doppelchloriden. Besteht aus:

	Atome.	In 100 Th.
Chinin	2	73,5
Schwefelsäure	1	9,5
Wasser	8	17,0

Digitized by Google

Das *neutrale Salz* krystallisirt gröſser, ist leichter löslich, reagirt sauer und verwittert.

2. *Cinchonin*, $C^{19}H^{11}NO$. Durch Ammoniak gefällt, weiſse erdige Masse. Krystallisirt leicht aus Alkohol in glänzenden Prismen. In Wasser und Aether unlöslich, im Uebrigen ähnlich dem Chinin. Das *neutrale schwefelsaure Salz* bildet ziemlich groſse, perlmutterglänzende Krystalle *).

Leukolin (Chinolin), $C^{18}H^{8}N$, kommt nicht natürlich vor, entsteht durch Erhitzen von Chinin, Cinchonin oder Strychnin mit Kalihydrat, so wie bei der trocknen Destillation der Steinkohlen, daher man es am zweckmäſsigsten aus dem auf diese Weise erhaltenen flüchtigen Steinkohlenöl darstellt.

Farbloses, ölähnliches Liquidum, von starkem eigenen Geruch und brennendem Geschmack, 1,081 spec. Gewicht, 239° Siedepunkt, in Wasser wenig löslich. Seine Salze sind geruchlos.

Strychnin und Brucin.

Vorkommen. Im Strychnos-Geschlecht, namentlich in den Krähenaugen, der Frucht von Strychnos Nux vomica.

Darstellung. Stark getrocknete und gepulverte Krähenaugen werden wiederholt mit Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit zur Syrupdicke abgedampft und mit Kalkhydrat vermischt **). Der Niederschlag, welcher die beiden Basen enthält, wird getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Beim Abdampfen krystallisirt zuerst das Strychnin, in der Mutterlauge bleibt das Brucin noch mit Strychnin. Durch Neutralisiren mit sehr verdünnter Salpetersäure und Auskrystallisiren des salpetersauren Strychnins werden beide getrennt, indem das Brucinsalz in der Mutterlauge bleibt und erst später krystallisirt. Die durch Thierkohle entfärbten

---

*) In der China de Jaën und Ch. de Cusco ist eine von den obigen verschiedene Base, das *Aricin* (Cusconin, Cinchovatin) enthalten $= C^{19}H^{11}NO^{3}$? Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen, in Wasser wenig löslich. Färbt sich mit concentrirter Salpetersäure grün.

**) Auf 1 Pfund Krähenaugen 2 Unzen gebrannter Kalk.

Digitized by Google

Salze werden in Wasser gelöst und die Basen durch Ammoniak gefällt.

1. *Strychnin*, $C^{44}H^{24}N^{2}O^{4}$. Kleine, farblose Prismen von höchst bitterem Geschmack; reagirt alkalisch, nicht schmelzbar. In Wasser kaum löslich. In Aether und wasserfreiem Alkohol unlöslich.

Die meisten Strychninsalze sind krystallisirbar, schmekken höchst bitter und wirken, gleich dem Strychnin selbst, unter Erzeugung von Starrkrampf, als tödtliche Gifte (Gegengift: Gerbsäure, z. B. Thee- oder Galläpfel-Aufgufs). — Ihre Auflösung wird durch Rhodankalium krystallinisch gefällt. Mit einem Tropfen einer Lösung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure versetzt, wird sie prächtig violett.

2. *Brucin*, $C^{44}H^{25}N^{2}O^{7}$? Sehr ähnlich dem Strychnin, selbst in der Giftigkeit, jedoch in Wasser und besonders in Alkohol leichter löslich. Wird mit Salpetersäure roth.

Veratrin und Jervin.

Vorkommen. Das Veratrin im Samen von Veratrum Sabadilla*) und der Wurzel von Ver. album, das Jervin nur in letzterer. Ihre Darstellung ist ähnlich der der vorhergehenden Basen.

1. *Veratrin*, $C^{34}H^{21}NO^{6}$? Weifses Pulver, leicht schmelzbar zu einer harzartigen Masse, schmeckt scharf, erregt in sehr geringer Menge als Staub und selbst in Auflösung heftiges Niesen; sehr giftig. In Wasser kaum löslich. Mit Schwefelsäure wird es gelb, roth und zuletzt violett. Seine Salze werden nicht durch Platinchlorid gefällt.

2. *Jervin*, $C^{60}H^{45}N^{2}O^{5}$. Farblose Prismen, schmelzbar, in Wasser kaum löslich.

Colchicin.

Vorkommen. In allen Theilen von Colchicum autumnale.

Eigenschaften. Farblose Prismen, ohne Geruch, von sehr bitterem und kratzend scharfem Geschmack. In Was-

---

*) Begleitet von einer sublimirbaren krystallisirenden Säure, der *Veratrumsäure* $= \dot{H} + C^{18}H^{9}O^{7}$.

Digitized by Google

ser ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich. Bewirkt schon in sehr kleiner Menge Erbrechen und Diarrhoe; sehr giftig.

Emetin.

Vorkommen. In der Ipecacuanha, der Wurzel von Cephaëlis Ipec., besonders in der äufseren stärkehaltigen Rinde.

Eigenschaften. Weifses Pulver, sehr leicht schmelzbar, von schwachem bitteren Geschmack, alkalisch, in Wasser wenig löslich, sehr leicht in Alkohol. — Schon in sehr kleiner Dosis bewirkt es Erbrechen.

Atropin.

Vorkommen. In allen Theilen von Atropa Belladonna.

Darstellung. Aehnlich den vorhergehenden, jedoch mit Beachtung des Umstandes, dafs das Atropin in Wasser löslich ist, und dafs es sich in Auflösung in der Wärme leicht zersetzt.

Eigenschaften. Krystallisirt in feinen weifsen Prismen, schmelzbar, schmeckt sehr unangenehm bitter und scharf, in 30 Th. siedenden Wassers löslich, in Alkohol leicht löslich. In Auflösung, selbst in Verbindung mit Säuren, leicht zersetzbar unter Bildung von Ammoniak. — *Schwefelsaures* und *salzsaures* Atropin krystallisiren in feinen Nadeln, sind luftbeständig, in Wasser leicht löslich.

Zusammensetzung: $C^{34}H^{23}NO^{6}$. Es ist sehr giftig und bewirkt in kleinster Menge Erweiterung der Pupille.

Hyoscyamin.

Vorkommen. Im Kraut und Samen von Hyoscyamus niger und albus.

Eigenschaften. Feine seidenglänzende Prismen, im reinen Zustande ohne Geruch, im feuchten und noch unreinen Zustande von sehr widrigem, betäubendem Geruch, von scharfem, widrigem Geschmack, leicht schmelzbar. In Wasser ziemlich löslich, alkalisch. In Berührung mit Alkalien sehr schnell zersetzbar. — Höchst giftig; bewirkt anhaltende Erweiterung der Pupille.

Digitized by Google

Daturin.

Vorkommen. Im Kraut und Samen von Datura Stramonium.

Eigenschaften. Krystallisirt in stark glänzenden, farblosen Prismen. Ohne Geruch, von scharfem, tabackartigem Geschmack. Schmilzt schon in siedendem Wasser. Unzersetzt sublimirbar. In Wasser so schwer löslich, dafs es aus den Lösungen seiner Salze durch Alkalien in weifsen Flokken gefällt wird. In Alkohol und Aether leicht löslich. Reagirt alkalisch. In Berührung mit Alkalien leicht zerstörbar. Aehnlich giftig wie das Hyoscyamin, erweitert ebenfalls die Pupille.

Im Samen des Stechapfels ist noch eine zweite Basis, das *Stramonin*, enthalten. Es ist krystallisirbar, geschmacklos, in Wasser unlöslich.

Aconitin.

Vorkommen. Im Kraut und Samen von Aconitum Napellus und wahrscheinlich noch anderen Aconitum-Arten.

Eigenschaften. Körnig krystallinische oder amorphe durchsichtige Masse, geruchlos, bitter und scharf, leicht schmelzbar, in Wasser schwer löslich, in Alkohol sehr leicht löslich. Sehr giftig.

Solanin.

Vorkommen. In den Solanum-Arten, besonders auch in den noch kurzen Keimen alter Kartoffeln.

Darstellung. Kartoffelkeime werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser macerirt, die abgegossene und filtrirte Flüssigkeit mit pulverigem Kalkhydrat in kleinem Ueberschufs versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, vollkommen getrocknet und wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten der siedendheifs filtrirten Lösung scheidet sich der gröfste Theil des Solanins aus.

Eigenschaften. Aus feinen Krystallblättchen bestehendes weifses Pulver. Durch Abdampfen seiner Alkohollösung erhält man es als eine amorphe durchscheinende Masse, die

Digitized by Google

nicht wieder krystallinisch zu erhalten ist. Ohne Geruch, von widrigem kratzenden Geschmack. In Wasser wenig löslich. Schwache Base. Die Lösung seiner Salze wird nicht durch Platinchlorid gefällt. Giftig.

Coniin.

Vorkommen. In allen Theilen des Schierlings (Conium maculatum).

Darstellung. Das Kraut oder die Samen werden mit verdünnter Kalilauge destillirt, wobei das Coniin in Wasser aufgelöst übergeht. Das Destillat wird genau mit Schwefelsäure gesättigt, zur Syrupdicke verdunstet und mit einer concentrirten Kalilauge destillirt, wobei das Coniin als ein Oel übergeht, schwimmend auf einer gesättigten Auflösung in Wasser. Vom gebildeten Ammoniak wird es im luftleeren Raum befreit.

Eigenschaften. Farbloses, klares, ölartiges Liquidum von 0,89 spec. Gewicht, von betäubendem, unangenehmem Schierlingsgeruch und sehr widrigem, scharfem Geschmack. Siedet bei 170°. Löst Wasser auf, welches sich beim Erwärmen wieder abscheidet, daher die Eigenschaft des Coniins, sich schon durch die Wärme der Hand zu trüben. In 100 Th. Wassers löslich, alkalisch. Mit Alkohol und Aether mischbar.

Bei Zutritt der Luft wird das Coniin, so wie die Auflösung seiner Salze, bald braun und zuletzt ganz zerstört, unter Bildung von Ammoniak.

Zusammensetzung: $C^{16}H^{15}N$. Es ist höchst giftig.

Nicotin.

Vorkommen. In den Blättern und Samen der Taback-Arten.

Darstellung. Man digerirt Tabacksblätter wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser, preſst aus, dampft die Flüssigkeit zur Hälfte ein, destillirt sie dann mit kaustischem Kali und entzieht dem Destillat das Nicotin durch Aether. Aus der Aetherlösung wird der Aether durch Verdunsten entfernt, zuletzt bei einer Wärme von 140°. Das noch

Digitized by Google

unreine braune Nicotin wird bei 190° in einem Strom von trocknem Wasserstoffgas über gebrannten Kalk destillirt.

Eigenschaften. Farbloses Liquidum von schwachem Tabackgeruch, in Wasser ziemlich löslich, mischbar mit Alkohol und Aether. Schwerer als Wasser, siedet bei 250°. Reagirt alkalisch; bräunt und zersetzt sich an der Luft. Höchst giftig.

Zusammensetzung: $C^{10}H^{8}N$.

Caffeïn.

Vorkommen. Im Kaffee, im Thee, im Paraguay-Thee (von Ilex paraguayensis) und in der Guarana (einer aus den Früchten von Paulinia sorbilis zubereiteten Masse).

Darstellung. Scharf getrocknete Kaffeebohnen werden gepulvert, zweimal mit siedendheifsem Wasser ausgezogen, aus der Infusion die anderen Stoffe durch basisches essigsaures Bleioxyd, und aus der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt; nach dem Filtriren wird die Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt. Beim Erkalten krystallisirt das Caffeïn, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt wird.

Aus dem Thee, welcher über $1\frac{1}{4}$ Procent enthält, bekommt man es ganz einfach, wenn man aus einer Abkochung desselben die Gerbsäure und meisten anderen Bestandtheile durch essigsaures Blei ausfällt, filtrirt, zur Trockne verdunstet, die zurückbleibende Masse innig mit Sand vermischt und in einer ähnlichen Vorrichtung, wie bei der Benzoësäure-Bereitung, einer sehr langsamen Sublimation unterwirft. Auch bei Kaffee etc. ist diese Methode anwendbar.

Eigenschaften. Farblose, sehr dünne und lange, seidenglänzende Prismen, von schwachem, bitterlichem Geschmack, in kaltem Wasser schwer löslich, eben so in Alkohol und Aether. Verliert bei +100° 8,5 Proc. Wasser, bei +178° schmelzbar, bei +185° sublimirbar. Wird aus seiner Lösung in Salzsäure durch Gerbsäure weifs, durch Platinchlorid gelb, krystallinisch gefällt. Bildet mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure krystallisirbare Verbindungen. Mit Al-

Digitized by Google

kalien gekocht, wird es in Kohlensäure, Ameisensäure und Ammoniak zersetzt.

Das krystallisirte Caffeïn ist $= C^{16} H^{10} N^{4} O^{4} + \dot{H}^{2}$. Es enthält fast 29 Proc. Stickstoff. Nur schwache Base.

Theobromin.

Vorkommen. In den Cacaobohnen (von Theobroma Cacao).

Darstellung. Wie die des Caffeïns. Zur Reinigung löst man es in Kalilauge und fällt es daraus durch Salmiak.

Eigenschaften. Weifses krystallinisches Pulver von schwach bitterem Geschmack, wenig löslich in Wasser, noch weniger in Alkohol und Aether, partiell sublimirbar. Nur schwache Base. Seine Verbindung mit Salzsäure krystallisirt aus der concentrirten Säure. Bei 100° verliert sie alle Säure. Aus dieser Lösung fällen Platin- und Quecksilber-Chlorid krystallinische Doppelsalze.

Zusammensetzung: $C^{14} H^{8} N^{4} O^{4}$. Enthält 31 Procent Stickstoff.

Berberin und Berbin.

Vorkommen. In Berberis vulgaris, besonders in der Wurzel.

1. *Berberin*, $C^{42} H^{18} N O^{9}$. Feine, lebhaft gelbe Prismen, von stark bitterem Geschmack, in heifsem Wasser und in Alkohol löslich, verliert bei 100° 19,4 Proc. Wasser, wobei es rothbraun wird. Bei 120° schmelzbar. Seine Salze sind gelb und krystallisirbar. Durch Säuren werden sie aus ihren Auflösungen gefällt.

2. *Berbin* (Oxyacanthin). Vorzüglich in der Wurzelrinde. Farbloses Pulver, welches im Licht gelb und braun wird. Schmeckt bitter, in Wasser fast unlöslich. Bildet farblose, krystallisirende Salze.

Piperin.

Vorkommen. Im weifsen und schwarzen Pfeffer.

Darstellung. Gepulverter weifser Pfeffer wird mit Alkohol ausgezogen, die Auflösung zum Extract abdestillirt,

Digitized by Google

und dieses mit kaustischer Kalilösung vermischt, welche ein scharfes färbendes Harz auflöst und das Piperin als grünliches Pulver zurückläfst. Durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Krystallisiren zu reinigen.

Eigenschaften. Farblose, vierseitige Prismen, ohne Geschmack und Geruch, bei 100° schmelzbar, nicht flüchtig. In Wasser kaum löslich, leicht löslich in Alkohol. Die Lösung schmeckt scharf, pfefferartig. In kalter Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe löslich. Sehr schwache Base.

Zusammensetzung: Isomerisch mit Morphin?

Aufser den vorhergehenden sind noch folgende vegetabilische Salzbasen entdeckt und zum Theil genau untersucht worden:

Chelin und *Chelidin* in Chelidonium majus.
Glaucin und *Glaucopicrin* in Glaucium luteum.
Corydalin in der Wurzel mehrerer Corydalis-Arten.
Pelosin in der Wurzel von Cisampelos Pareira.
Jamaicin in der Rinde von Geoffroya jamaicensis.
Surinamin in der Rinde von Geoffroya surinamensis.
Pereirin in der Rinde einer Cerbera-Art.
Bebirin und *Sepirin* in der Rinde von Nectandra Rodici.
Delphinin im Samen von Delphinium Staphisagria.
Harmalin und *Harmin* im Samen von Peganum Harmala.

Eine bereits ziemlich grofse Anzahl von organischen Basen läfst sich künstlich hervorbringen. Keine von diesen ist aber bis jetzt in Pflanzen natürlich vorkommend gefunden worden. Die merkwürdigsten sollen bei den Stoffen, aus denen sie entstehen, abgehandelt werden. Zu ihnen gehört auch der *Harnstoff* (vergl. Th. I., S. 112., und die Thierchemie).

Digitized by Google

III. NEUTRALE STOFFE.

Diese Klasse umfafst den bei weitem gröfsten Theil der natürlich vorkommenden Pflanzenstoffe. Man rechnet dazu alle diejenigen, welche nicht die entschieden sauren und basischen Charactere der Körper der beiden vorhergehenden Klassen haben; dennoch sind diese Substanzen fast alle fähig Verbindungen einzugehen, und die meisten sind als schwache Säuren zu betrachten. Viele von ihnen, namentlich die ganz neutralen, sind gepaarte Verbindungen. Eine rein wissenschaftliche Classification ist für dieselben jetzt noch nicht möglich. Man kann sie vorläufig eintheilen: 1) in solche, welche die allgemeinen näheren Bestandtheile des Pflanzenreichs ausmachen, und 2) in solche, welche nur in gewissen Pflanzen-Gattungen oder Arten vorkommen. Von den Stoffen der ersten Klasse giebt es meist mehrere Arten, analog in Eigenschaften und Zusammensetzung, die sich wie die einzelnen Species von einem Genus verhalten. Die Stoffe, welche die Gruppen dieser ersten Klasse ausmachen, sind: *Cellulose*, *Stärke*, *Gummi*, *Pflanzenschleim*, *Pectin*, *Zucker*, *die Fette*, *die flüchtigen Oele*, *Harze*, *Proteïnstoffe*, *Chlorophyll*. Von den Stoffen der zahlreichen zweiten Klasse sollen hier nur die merkwürdigsten und genau untersuchten abgehandelt werden.

I. Cellulose.

Alle Pflanzenorgane sind Aggregate von Zellen, d. h. von geschlossenen, mikroskopischen Bläschen von etwa $\frac{1}{50}$ Linie Durchmesser. Diese Zellen sind von einer feinen, meist weichen Membran gebildet, die, gleich einem Sack, eine Flüssigkeit einschliefst, welche sehr verschiedene Stoffe aufgelöst enthalten kann, und woraus Secrete, d. h. feste Substanzen, abgesondert werden. Diese schwimmen entweder in der Flüssigkeit, wie z. B. die Stärkekügelchen, oder sie werden an die Zellenmembran abgelagert. Geschieht diese Ablagerung gleichförmig und allmählig in solcher Dicke, dafs

Digitized by Google

dadurch die ganze Zellenhöhle verschwindet, so ist das Secret im Allgemeinen das, was man *Holz* nennt. Zellen, die sich nicht unmittelbar berühren, sind durch besondere Substanzen zusammengeklebt, oder es bleiben Zwischenräume, die ebenfalls öfters mit besonderen Secreten, z. B. mit Harzen, ausgefüllt werden.

Die Substanz der Zellenmembran ist hinsichtlich ihrer chemischen Natur bei allen Pflanzen und Pflanzentheilen wahrscheinlich gleich. Sie heifst *Cellulose* und ist $=C^{24}H^{21}O^{21}$. In den Fällen, wo sie in ihren chemischen Eigenschaften Abweichungen zeigt, ist anzunehmen, dafs diese durch andere, innig in sie eingedrungene Stoffe bedingt werden, von denen sie häufig nur sehr schwierig oder gar nicht zu befreien ist. Hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften, namentlich in der Cohäsion, zeigt sie verschiedene Modificationen.

Baumwolle, Hollundermark und überhaupt Pflanzenmark, Pflanzenkeime, junge Pflanzentheile, die fleischige Masse saftiger Früchte und Wurzeln, u. s. w. bestehen im Wesentlichen aus Cellulose. Man erhält sie daraus rein, wenn man aus jenen Substanzen die fremden Bestandtheile durch nach einander folgende Digestionen mit Aether, Alkohol, verdünnter Kalilauge, verdünnter Salzsäure und Wasser auszieht.

Die reine, ausgetrocknete Cellulose ist eine weifse, lokkere, schwammige Substanz, verschieden indessen im Ansehen nach den Geweben, woraus sie erhalten wurde. Sie ist unlöslich in den genannten Lösungsmitteln. Bei einem gewissen Aggregatzustande wird sie, wie Stärke, durch Jod blau gefärbt. Häufig aber erlangt sie diese Eigenschaft erst durch kurze Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit mäfsig starker Salpetersäure oder Kalilauge.

Die *Holzsubstanz* (incrustirende Substanz, Xylon, Lignin) scheint durch Säuren und Alkalien leichter zerstörbar und auch in der Zusammensetzung von der Cellulose verschieden zu sein. Sie macht die Hauptmasse der Hölzer, der holzigen Hülle der Fruchtkerne, des Flachses, Hanfs, Strohs, der Leinwand, des Papiers u. s. w. aus, überall in-

Digitized by Google

nig verwebt mit Cellulose und durchdrungen von anderen Stoffen, daher so schwierig für sich zu isoliren.

Zerkleinertes Holz, Stroh, Leinwand, Papier, Baumwolle u. dergl. mit concentrirter Schwefelsäure allmälig zusammengerieben, so dafs keine Erhitzung und Schwärzung stattfindet, verwandeln sich in eine gleichförmige, kleisterähnliche, in Wasser lösliche Masse. Die Auflösung derselben in Wasser enthält Dextrin und eine mit einem organischen Körper gepaarte Schwefelsäure, die mit Baryt und Bleioxyd lösliche Salze bildet. Beim Erhitzen zerlegt sie sich in Schwefelsäure und Dextrin, welches sich durch mehrstündiges Kochen der sauren Flüssigkeit in Traubenzucker verwandelt.

Dieselben Substanzen, mit dem mehrfachen Gewicht Kalihydrat und wenigem Wasser ohne Luftzutritt bis zu ungefähr 200° erhitzt, werden zerstört, und bilden, unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Holzalkohol und ohne Verkohlung der Masse, oxalsaures, essigsaures, metacetonsaures und kohlensaures Kali. (Siehe Rohrzucker.)

Baumwolle, 5 Minuten lang in ein Gemische von 1 Volum concentrirter Schwefelsäure und 2 Vol. rauchender Salpetersäure getaucht, hierauf vollständig mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, ist, ohne Aenderung des Ansehens, in sogenannte *Schiefsbaumwolle* (Pyroxylon) verwandelt, d. h. in einen mit Salpetersäure gepaarten, neutralen organischen Körper $= C^{24}H^{16}O^{16}\dddot{N}^{5}$. Sie brennt bei Berührung mit einem brennenden Körper momentan ab und wirkt dabei vollkommen wie Schiefspulver. Sie ist unlöslich in Alkohol, Essigsäure, Salzsäure und Salpetersäure. Von Essigäther wird sie ohne Zersetzung aufgelöst und bleibt bei dessen Verdunstung als eine weifse amorphe Masse zurück. — Aehnlich wie Baumwolle verhalten sich zu jenem Säuregemische Holz, Flachs, Werg, Papier.

Die *Korksäure*, $\dot{H} + C^{8}H^{6}O^{3}$, entsteht durch längere Einwirkung von heifser concentrirter Salpetersäure auf Papier, Leinwand, Rinden, besonders Kork, so wie auch durch Einwirkung dieser Säure auf die fetten Säuren (siehe Fette). Sie setzt sich aus der heifs gesättigten Lösung in Wasser als ein weifses, krystallinisches, schwach saures Pulver ab,

Digitized by Google

schmilzt bei 125° und destillirt als ein Oel über, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Auch in Alkohol und Aether löslich.

Die *Huminkörper* sind Producte der Fäulnifs und Verwesung ganzer Pflanzenorganismen und entstehen, wie es scheint, hauptsächlich aus dem Pflanzenzellengewebe. Sie machen daher, zum Theil verbunden mit Ammoniak und anderen Basen, einen Bestandtheil der Dammerde, des Torfes, des vermoderten Holzes, der Braunkohlen aus. Sie werden auch hervorgebracht, wenn Holz, Leinwand, Papier, bei Luftzutritt, mit wasserhaltigem Kalihydrat geschmolzen werden.

Die Huminkörper sind braune oder schwarzbraune, amorphe, in Wasser unlösliche Körper. Theils sind sie indifferent und in Alkalien unlöslich, theils schwache Säuren und in Alkalien mit tief brauner Farbe auflöslich, woraus sie durch Säuren als braune gelatinöse Massen gefällt werden. Es giebt mehrere Arten davon, in der Zusammensetzung darin übereinkommend, dafs sie auf 1 Atomgewicht 40 At. Kohlenstoff enthalten.

Dieselben Substanzen oder ihnen sehr ähnliche können auch aus anderen organischen Körpern und unter anderen Umständen entstehen. Daher findet man ähnliche braune Körper im Rufs, im Theer, in den sogenannten Pflanzenextracten. Zucker, Stärke, Gummi, unter Luftzutritt lange mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht, oder Chinon oder Gerbsäure in Alkalien aufgelöst und der Luft ausgesetzt, werden in Huminkörper verwandelt.

II. Stärke, Amylum.

Vorkommen. Aufserordentlich verbreitet, in grofser Menge in den Samen der Getreidearten, in den Hülsenfrüchten, Kastanien, Kartoffeln, im Stamme vieler Palmen etc., ferner in den meisten Wurzeln, in manchen Rinden, selbst in Obstarten, z. B. in den Aepfeln. Stets in Gestalt mikroskopischer Kügelchen in den Pflanzenzellen abgelagert.

Gewinnung, technisch, aus Waizen oder Kartoffeln, durch Auswaschen. Letztere werden zerrieben, und auf einem Seihtuch die Stärkekügelchen aus der Zellensubstanz

Digitized by Google

mit Wasser ausgewaschen. Aus dem milchigen Wasser setzt sich die Stärke als ein weifser, fester Bodensatz ab, der wiederholt mit frischem Wasser aufgerührt und ausgewaschen, und zuletzt an der Luft getrocknet wird.

Eigenschaften. Vollkommen weifses, im Sonnenschein schimmerndes Pulver, aus kleinen, unter dem Mikroskop erkennbaren, glänzenden, durchsichtigen Kügelchen bestehend, die von ungleicher Gröfse, bald sphärisch, bald eiförmig und aus über einander gelagerten, concentrischen Schichten gebildet sind, umgeben von einer feineren, dichteren Hülle, die vielleicht Cellulose ist. Geschmacklos, geruchlos; in kaltem Wasser unlöslich, so lange die äufsere dichtere Hülle der Kügelchen unversehrt ist. Zerriebene Stärke quillt in kaltem Wasser auf und wird davon partiell aufgelöst. Unlöslich in Alkohol und Aether, die aber aus der meisten Stärke kleine Mengen von Wachs und Fett ausziehen.

Mit Wasser bis 60° erhitzt, werden die Hüllen zersprengt und die Stärke bildet eine gallertartige, durchscheinende Masse (Kleister), die sich in einer gröfseren Menge siedenden Wassers wirklich, jedoch nicht klar, auflöst und beim Erkalten wieder kleisterartig abscheidet. Nach dem Trocknen bildet kleisterartig gewesene Stärke eine farblose, durchsichtige, harte Masse.

Verbindungen. Sowohl in Pulver- als in Kleisterform vereinigt sich die Stärke mit *Jod* zu einem tief blauen Körper, der beim Erhitzen mit Wasser farblos, beim Erkalten wieder blau wird. Mit *Brom* wird sie orangeroth.

Die Stärke verbindet sich mit Basen. Unlösliche, weifse Amylate von Kalkerde und Baryterde entstehen durch Fällung von Baryt- und Kalkwasser mit einer heifsen Stärkelösung; das Bleioxyd-Amylat, $=\dot{P}b^2 + C^{12}H^{10}O^{10}$, durch Stärkelösung mit basischem essigsauren Bleioxyd.

Zusammensetzung: bei 100° getrocknet $= C^{12}H^{10}O^{10}$.

				In 100 Th.
12 Aeq. Kohlenstoff	=	901,44	—	44,49
10 Aeq. Wasserstoff	=	124,80	—	6,16
10 Aeq. Sauerstoff	=	1000,00	—	49,35
1 Aeq. Stärke	=	2026,24	—	100,00.

Digitized by Google

Zersetzungen. Bis zu ungefähr 200° erhitzt, wird die Stärke in eine gummiähnliche, in Wasser lösliche Substanz verwandelt. Als Stärkekleister mit einer Auflösung von Diastas erwärmt, oder mit schwefelsäurehaltigem Wasser längere Zeit gekocht, erleidet sie dieselbe Veränderung. Dieser gummiähnliche Körper wird *Dextrin* genannt und hat noch die Zusammensetzung der Stärke. Mit Wasser bildet es eine schleimige Auflösung, mit Jod färbt es sich nicht blau, in Alkohol ist es unlöslich. Mit Salpetersäure erhitzt, bildet es keine Schleimsäure, sondern, wie die Stärke, Oxalsäure und Zuckersäure. Durch weitere Einwirkung von Diastas oder Säuren geht es in Traubenzucker über (siehe das Weitere bei diesem). Wahrscheinlich kommt das Dextrin häufig in Pflanzen gebildet vor und ist in solchen Fällen bis jetzt mit Gummi verwechselt worden.

Stärke löst sich in sehr concentrirter Salpetersäure auf ohne Zersetzung der letzteren. Wird die Lösung sogleich mit Wasser vermischt, so scheidet sich die ganze Menge der angewandten Stärke als ein weifser, pulveriger Körper ab. Dieser ist eine dem Pyroxylon (S. 36) analoge, neutrale Salpetersäure-Verbindung, die nach dem Auswaschen und Trocknen sich schon bei 180° entzündet und abbrennt. Mischt man zu der Auflösung der Stärke in Salpetersäure erst nach einiger Zeit das Wasser, so scheidet sich nichts ab.

Aus derselben Art von Stärke besteht der *Sago*, aus dem Mark der Sagopalme, die *Cassava* und *Tapioka*, aus der giftigen, blausäurehaltigen Wurzel von Janipha Manihot, und das *Arrowroot*, aus der Wurzel von Marantha arundinacea.

Das *Inulin*, ein der Stärke ähnlicher und mit ihr isomerischer Körper, findet sich in ähnlicher Verbreitung wie diese, vorzüglich aber in der Wurzel von Inula Helenium, Georgina purpurea, Helianthus tuberosus, Leontodon Taraxacum etc.

Die Darstellung geschieht wie die der gewöhnlichen Stärke, oder auch durch Auskochen und Abdampfen; beim Erkalten setzt es sich pulverförmig ab.

Digitized by Google

Sehr feines, weifses Pulver, ohne Geschmack und Geruch, bei etwas über 100° schmelzbar. In kaltem Wasser wenig, in heifsem sehr löslich zu einer schleimigen Flüssigkeit, die keinen Kleister bildet und woraus es sich wieder pulverig abscheidet. — Mit Jod wird es gelb, nicht blau. Durch längeres Kochen verliert es die Eigenschaft, sich pulverförmig abzusetzen, indem es sich zuletzt vollständig in einen syrupförmigen Zucker verwandelt. Mit diesem Zucker verbunden und daher etwas in seinen Eigenschaften modificirt, ist es in mehreren der obigen Pflanzen enthalten.

Die *Moosstärke*, ein ebenfalls mit Stärke isomerischer Stoff, bildet sich aus einem in den Flechten, besonders im isländischen Moos enthaltenen, nicht näher gekannten Körper durch Kochen mit Wasser.

Das zerkleinerte Moos wird, zur Entfernung anderer Substanzen, zuerst nach einander mit Aether, Alkohol, mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron, mit salzsäurehaltigem Wasser und reinem Wasser ausgewaschen, und die Stärke dann durch Kochen mit Wasser aufgelöst. Die geseihte Lösung gesteht zu einer Gallerte, welche nach dem Eintrocknen die Stärke als eine farblose, gummiartige Masse zurückläfst, die mit Wasser wieder gallertartig aufquillt. Geschmacklos und geruchlos. Wird mit Jod braun.

III. Gummi.

Vorkommen. Sehr allgemein; fliefst als concentrirte Auflösung aus manchen Bäumen von selbst aus und erhärtet zu durchsichtigen, getropften Massen; so namentlich das arabische und Senegal-Gummi von verschiedenen Acacia-Species, das Kirsch- und Pflaumen-Gummi.

Eigenschaften. Farblose, durchsichtige, glasartige Masse, von muschligem, glänzendem Bruch, durchaus unkrystallisirbar, geschmacklos, geruchlos. Das von selbst ausgeflossene bildet erstarrte Tropfen, gewöhnlich gelb oder braun gefärbt und überhaupt modificirt in seinen Eigenschaften durch einen Gehalt an anderen Bestandtheilen aus dem Pflanzensaft, wie z. B. Kalkerde.

In Wasser sehr leicht löslich zu einem dicken, klebri-

Digitized by Google

gen, geschmacklosen Liquidum (Mucilago). In Alkohol unlöslich, daher es von diesem aus seiner wäſsrigen Lösung als weiſse, zähe Masse gefällt wird.

Das Gummi vereinigt sich mit Basen. Die Blei-Verbindung, eine weiſse, in Wasser unlösliche Masse, entsteht durch Fällung einer Gummilösung mit basischem essigsauren Bleioxyd.

Zusammensetzung $= C^{12} H^{11} O^{11}$, das heiſst $C^{12} H^{10} O^{10} + \dot{H}$, welches Wasser bei $+130°$ weggeht.

Zersetzungen. Beim Erhitzen über 130° wird das Gummi zerstört; eben so durch die starken Säuren. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es nicht in Traubenzucker verwandelt. Salpetersäure erzeugt damit die

Schleimsäure, $\dot{H} + C^{6} H^{4} O^{7}$. Weiſses, krystallinisches Pulver, von schwach säuerlichem Geschmack, löslich in 60 Th. siedenden Wassers, kaum löslich in kaltem. Giebt bei der Destillation eine flüchtige, krystallisirbare Säure, die Brenzschleimsäure $= \dot{H} + C^{10} H^{3} O^{5}$.

IV. Pflanzenschleim.

Vorkommen. Sehr allgemein, nicht in Auflösung, sondern entweder als feste Masse auf die Zellenwände abgelagert oder in einem der Auflösung ähnlichen Zustand von schleimiger Aufquellung.

Eigenschaften. Farblose oder gelbliche, durchscheinende, zähe Masse, ohne Geruch und Geschmack. Quillt in Wasser zu einem auſserordentlich voluminösen Schleim auf, ohne sich wirklich aufzulösen. Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure digerirt, löst er sich vollständig auf. Die Lösung enthält Kalksalze, Zucker und einen gummiähnlichen Körper, der durch Alkohol ausgefällt wird und dessen Zusammensetzung $= C^{24} H^{19} O^{19}$ ist. — Mit Salpetersäure giebt der Pflanzenschleim viel Schleimsäure.

Die folgenden Pflanzenstoffe enthalten in überwiegender Menge Pflanzenschleim:

Traganth, durch freiwilliges Ausflieſsen aus Astragalus creticus. Enthält auſserdem Gummi und etwas Stärke.

Digitized by Google

Bassora-Gummi; Pflaumen- und ***Kirsch-Gummi,*** letzteres enthält ungefähr $\frac{1}{5}$ Gummi und $\frac{4}{5}$ Pflanzenschleim.

Salep, die Wurzeln verschiedener Orchisarten bestehen aus Pflanzenschleim, mit wenig Gummi und Stärke.

Caraghen, eine Alge, besteht fast ganz aus Schleim.

Besonders reich an Pflanzenschleim sind ferner: *Leinsamen, Semen Psyllii, Quittenkerne,* die Wurzel von Althaea officinalis und Symphitum off., die alle mit Wasser zu einem dicken Schleim aufquellen.

V. Zucker.

Mit Gewifsheit sind 2 Arten von Pflanzen-Zucker bekannt, Rohrzucker und Traubenzucker. Sie sind charakterisirt durch den süfsen Geschmack und durch die Gährungsfähigkeit, das heifst durch die Eigenschaft, in Berührung mit Ferment in Kohlensäure und Alkohol zu zerfallen.

1. Rohrzucker.

Vorkommen. Vorzüglich im Zuckerrohr, in den Runkelrüben, im Zuckerahorn, in mehreren Palmen.

Gewinnung. Der aus dem Zuckerrohr oder den Runkelrüben ausgeprefste, oder aus den Ahornbäumen ausgeflossene Saft wird sogleich mit wenigem Kalkhydrat gekocht, wodurch andere Substanzen gefällt werden, geklärt und zur Syrupdicke eingekocht. Beim Erkalten und Umrühren erstarrt er zu einer körnigen, braungelben Masse, ***Rohrzucker*** oder ***Moscovade,*** von welcher der nicht krystallisirende Theil, ein schwarzbrauner Syrup (Melasse), abgelassen wird.

Der Rohzucker, ein durch syrupförmigen Zucker und andere Stoffe noch verunreinigter Zucker, wird zur Entfernung derselben raffinirt. Er wird in wenigem Wasser aufgelöst, die Auflösung mit Thierkohle (Beinschwarz) gekocht, mit Ochsenblut (durch dessen gerinnendes Eiweifs) geklärt, filtrirt, die klare Auflösung mit Vorsicht wieder bis zum Krystallisationspunkt eingedampft und in die thönernen Hutformen geschöpft. Während des Erkaltens wird sie umgerührt, wodurch die regelmäfsige Krystallisation verhindert

Digitized by Google

und das Erstarren zu einer körnig krystallinischen Masse, wie der Hutzucker ist, bewirkt wird. Der noch darin zurückgebliebene, nicht krystallisirende Syrup wird durch Auflegen von nassem Thon auf die Basis der Hüte, von dem aus dem Thon allmälig ausfliefsenden Wasser, nach der Spitze der Hüte gedrängt, wo er durch eine Oeffnung in der Form als Syrup abfliefst (das Decken des Zuckers). Die Hüte werden nachher in warmer Luft getrocknet.

Eigenschaften. Als Hutzucker bildet er ein vollkommen farbloses Aggregat von kleinen Krystallkörnern, als Candiszucker ausgebildete, regelmäfsige Krystalle. In Wasser nach allen Verhältnissen löslich, in Alkohol um so weniger, je wasserfreier er ist. Bei 160° schmelzbar.

Der Zucker verbindet sich mit den Salzbasen. Eine Zuckerlösung löst eine grofse Menge Kalk- und Baryterde-Hydrat auf und verliert dadurch ihre Süfsigkeit. Sie löst Bleioxyd zu einem alkalisch reagirenden, löslichen Saccharat auf; ein unlösliches weifses Blei-Saccharat, $= \dot{P}b^2 + C^{12} H^{10} O^{10}$, entsteht durch Digeriren der Zuckerlösung mit überschüssigem Bleioxyd.

Zusammensetzung. Der krystallisirte Zucker enthält 5,3 Proc. basisches Wasser, abscheidbar durch andere Basen, nicht durch Schmelzen. Der wasserfreie Zucker ist $= C^{12} H^{10} O^{10}$, der krystallisirte $= \dot{H} + C^{12} H^{10} O^{10}$.

	Wasserfreier		krystallisirter Zucker	
	Aeq.	In 100 Th.	Aequiv.	In 100 Th.
Kohlenstoff	— 12	— 44,49	— 12	— 42,15
Wasserstoff	— 10	— 6,16	— 11	— 6,42
Sauerstoff	— 10	— 49,35	— 11	— 51,43

Der wasserfreie Zucker hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Stärke, der wasserhaltige die Zusammensetzung des Gummi's.

Zersetzungen. Bis zum Schmelzpunkt erhitzt, verliert der Zucker, ohne Wasser abzugeben, die Eigenschaft zu krystallisiren. Bis zu 165° erhitzt, verliert der krystallisirte Zucker 2 Atome Wasser, gebildet auf Kosten seiner Elemente, und ist dann in nicht krystallisirbaren zerfliefs-

Digitized by Google

lichen Zucker oder *Caramel* verwandelt, $=C^{12}H^{9}O^{9}$, der den Hauptbestandtheil des gewöhnlichen Syrups ausmacht. Eine gleiche Veränderung erleidet der Zucker durch langes Kochen seiner concentrirten Lösung, besonders aber in Vermischung mit Pflanzensäuren.

Mit einem grofsen Ueberschufs von kaustischem Kalk destillirt, zerfällt der Zucker in Wasser, Kohlensäure, Aceton und *Glyceroxyd*. Letzteres, $=C^{6}H^{5}O$, ist eine farblose, flüchtige, angenehm riechende, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit. Mit überschüssigem Kalihydrat vorsichtig geschmolzen, bildet der Zucker, unter Wasserstoffgas-Entwikkelung, kohlensaures, oxalsaures, ameisensaures, essigsaures und glycersaures Kali. Die *Glycersäure* (Metacetonsäure), $\dot{H}+C^{6}H^{5}O^{3}$, ist eine der Essigsäure sehr ähnliche flüchtige, flüssige Säure, die auch unmittelbar aus dem Glyceroxyd entsteht, wenn man es mit einer Auflösung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt. — Dieselben Producte, wie der Rohrzucker, geben Traubenzucker, Stärke, Gummi, Cellulose.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird dieser Zucker unter Erhitzung in eine schwarze Masse verwandelt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Salzsäure wird er zuerst in Traubenzucker und darauf in pulverförmig niederfallende braune *Huminsäure* verwandelt (siehe S. 37). In Berührung mit Alkalien geht er allmählig in Traubenzucker über, der sich dann weiter verändert (siehe diesen).

Mit Salpetersäure erhitzt, wird er zerstört, unter Bildung von Oxalsäure und *Zuckersäure*, $=\dot{H}+C^{6}H^{4}O^{7}$, eine Säure, die mit Schleimsäure isomerisch, aber davon wesentlich verschieden ist und mit Kali ein dem Weinstein ähnliches, schwerlösliches saures Salz bildet.

Die merkwürdigsten Verwandlungen erleidet der Zukker durch die Fermente. Durch das der gewöhnlichen Hefe geht er zuerst in Traubenzucker über, der dann sogleich in Kohlensäure und Alkohol zerfällt (siehe Producte von der Gährung).

Digitized by Google

2. Traubenzucker.

Vorkommen. In dem Safte der Trauben, Pflaumen, Kirschen, Feigen und vieler anderen süfsen Früchte, im Honig, im Harn beim Diabetes.

Bildung und *Darstellung.* Er bildet sich *a*) aus dem Rohrzucker durch Einwirkung von Säuren etc, *b*) aus der Stärke und Cellulose durch Kochen derselben mit verdünnter Schwefelsäure, oder durch Einwirkung von Diastas.

1. Der Saft von reifen Weintrauben wird mit Kreide neutralisirt, durch Eiweifs geklärt und zur Krystallisation abgedampft.

2. In ein siedendes Gemische von 100 Th. Wasser und 5 Th. Schwefelsäure werden nach und nach 50 Th. Stärke eingetragen; sie löst sich auf, verwandelt sich zuerst in Dextrin und nach mehrstündigem Kochen in Zucker. Die Säure wird dann mit kohlensaurem Kalk gesättigt, die Zuckerauflösung vom Gyps abgeseiht, mit Thierkohle behandelt und bis zum Syrup abgedampft, welcher dann zu krystallinischem Zucker erstarrt. (Siehe ferner Cellulose S. 36).

3. 400 Th. Wasser werden mit 8 Th. Gerstenmalz *) allmählig bis zu 70° erhitzt und nach und nach 100 Th. Stärke eingerührt, welche sich bald auflöst und durch die Wirkung des Diastas im Malz zuerst in die gummiartige Modification (Dextrin), und nach mehrstündiger Digestion bei 70° in Zucker verwandelt.

Diese Verwandlung der Stärke in Zucker beruht auf der Assimilation der Elemente von Wasser, wie aus der Zusammensetzung dieses Zuckers hervorgeht.

Eigenschaften. Aus der Auflösung in Wasser erhalten, bildet er farblose, wenig harte, körnig krystallinische Massen; aus Alkohol krystallisirt er in feinen, zu dichten warzenförmigen Massen vereinigten Prismen, selten in einzelnen mefsbaren Krystallen. Schmeckt viel weniger süfs als Rohrzucker, ist in Wasser langsamer und weniger löslich. Schmilzt bei 100° unter Verlust von 2 At. Wasser.

Zusammensetzung des krystallisirten $=\dot{H}^2+C^{12}H^{12}O^{12}$.

*) Gekeimte und dann stark getrocknete Gerste.

Digitized by Google

	Wasserfreier.		Krystallisirter.	
	Aequiv.	In 100 Th.	Atome.	In 100 Th.
Kohlenstoff	— 12	— 40,04	— 12	— 36,40
Wasserstoff	— 12	— 6,65	— 14	— 7,05
Sauerstoff	— 12	— 53,31	— 14	— 56,55.

Der wasserfreie Traubenzucker könnte also als Stärke + 2 Atomen Wasser betrachtet werden.

Der Traubenzucker ist mit concentrirter Schwefelsäure ohne Schwärzung mischbar und bildet damit eine Zuckerschwefelsäure, die mit Baryt ein lösliches Salz giebt.

Er verbindet sich mit Basen, erleidet aber, namentlich bei überschüssigem Alkali und Luftzutritt, sehr schnell eine Veränderung, indem sich die Lösung bräunt unter Bildung von huminartigen Körpern.

Eine mit Kalk oder Baryt gesättigte Zuckerlösung, ohne Luftzutritt längere Zeit stehen gelassen, wird neutral, indem sich der Zucker in *Glucinsäure* $=\dot{H}+C^8H^5O^5$ verwandelt. Diese ist amorph, zerfliefslich, schmeckt und reagirt sauer.

Chlornatrium und Traubenzucker zusammen aufgelöst, vereinigen sich beim freiwilligen Verdunsten zu einer sehr regelmäfsig krystallisirenden Verbindung $=NaCl+2C^{12}H^{12}O^{12}+3\dot{H}$, welche bei 100° 6 Proc. oder 3 At. Wasser verliert. Sie krystallisirt zuweilen aus verdunstetem diabetischen Harn. Man erhält sie stets daraus, wenn man nach dem Concentriren Kochsalz darin auflöst.

Wird eine Lösung von Traubenzucker mit kaustischem Kali vermischt und dann eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zugesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit tief blau, und nach kurzer Zeit scheidet sich rothes Kupferoxydul ab *). Aus einer mit Traubenzucker und einem Tropfen Ammoniak vermischten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird beim Erhitzen das Silber als blanker Metallspiegel reducirt.

---

*) *Gummi*, eben so behandelt, giebt einen blauen Niederschlag, *Dextrin* und *Rohrzucker* geben eine blaue Lösung, die erst beim Kochen Oxydul absetzt.

Digitized by Google

Man nimmt noch eine dritte Zuckerart an, den *Fruchtzucker*, dessen Dasein in Flüssigkeiten sich aber nur durch sein eigenthümliches Verhalten zum polarisirten Licht zu erkennen giebt. Er ist nicht in fester Form zu erhalten und geht mit der gröfsten Leichtigkeit in Traubenzucker über. Dieser Fruchtzucker, und nicht der daraus erst entstehende Traubenzucker, soll eigentlich den süfsen Bestandtheil der reifen Trauben und anderen süfsen Früchte, so wie den nicht krystallisirenden, in kaltem Alkohol leicht löslichen Theil des Honigs ausmachen. Er soll ferner zuerst entstehen, wenn Rohrzucker durch Säuren oder Ferment in Traubenzucker übergeführt wird.

VI. Mannit.

Vorkommen. Ziemlich allgemein, z. B. im Sellerie, in Schwämmen, in Seegräsern, im Splint von Pinus Larix, in der Rinde von Canella alba, ganz besonders aber in der Manna, dem eingetrockneten Saft mehrerer Eschenarten. Auch wird er unter gewissen Umständen bei der Gährung des Zuckers gebildet.

Darstellung. Die Manna, die mehr als zur Hälfte aus Mannit besteht, wird in siedendem Alkohol gelöst. Aus der heifs filtrirten Lösung krystallisirt der Mannit beim Erkalten heraus, der durch Pressen und Umkrystallisiren weiter gereinigt wird.

Eigenschaften. Aus Alkohol krystallisirt er in farblosen, feinen, aus Wasser in grofsen, klaren Prismen. Von intensiv süfsem Geschmack, in Wasser leicht löslich. Bei 166° schmelzbar, krystallinisch erstarrend, nicht flüchtig, nicht gährungsfähig.

Zusammensetzung: $C^8 H^9 O^8$.

VII. Pectin.

Vorkommen. Sehr verbreitet, in allen Pflanzentheilen, besonders im Mark fleischiger Früchte und Wurzeln, wie es scheint, ursprünglich stets abgelagert in Form mikroskopischer Körperchen und in Wasser unlöslich. Durch Kochen des ausgeprefsten Gewebes unreifer Früchte mit verdünnten Säuren, eben so während des Reifens der Früchte unter dem Einflufs der in ihnen enthaltenen Pflanzensäuren,

Digitized by Google

geht es, ohne Zweifel unter Veränderung seiner Zusammensetzung, in eine in Wasser lösliche Form über; daher es sich dann in den Fruchtsäften und überhaupt in Pflanzensäften in aufgelöster Form befindet, und die Ursache ist, dafs solche Säfte nach dem Einkochen mit Zucker eine Gelée bilden. Durch Alkohol kann es aus denselben als Gallerte gefällt und durch wiederholtes Auflösen in salzsäurehaltigem Wasser und Fällen mit Alkohol frei von unorganischen Salzen erhalten werden.

Eigenschaften. Weifse, in Wasser aufquellende und darin lösliche, geschmacklose Masse. In Alkali aufgelöst, geht es in ***Pectinsäure*** über, die dann durch Säuren als unlösliche, dicke Gallerte ausgefällt wird und nach dem Trocknen eine farblose, holzige, in Wasser unlösliche Substanz bildet. Sie kann unmittelbar z. B. aus Rüben erhalten werden durch Auskochen der zerriebenen und ausgeprefsten Masse derselben mit einer sehr schwachen Auflösung von Kali in Wasser, Abseihen des gebildeten pectinsauren Kali's und Sättigen des Kali's mit Salzsäure. Die Pectinsäure scheidet sich gallertförmig ab und wird nachher ausgewaschen. — Lange Zeit mit Wasser gekocht, verwandelt sie sich in eine in Wasser lösliche, sauer schmekkende Säure.

Die Zusammensetzung des Pectins und seiner Verwandlungsproducte ist noch nicht mit Sicherheit ausgemittelt. Wasserstoff und Sauerstoff scheinen darin nicht in dem Verhältnifs von Wasser enthalten zu sein.

VIII. Die Fette.

Vorkommen. Sehr allgemein, sowohl im Pflanzenreich, als im Thierreich; in ersterem vorzüglich in den Samen.

Die Gewinnung der meisten Pflanzenöle geschieht im Grofsen durch Auspressen der zerquetschten Samen, mit oder ohne Hülfe von Wärme.

Eigenschaften. Die Fette sind theils feste Körper (Wachs, Talg, Schmalz), theils flüssige Körper (die fetten Oele), und viele Arten kommen zugleich in den Pflanzen und in den Thieren vor. Im reinen Zustande sind sie alle

Digitized by Google

farblos, geruchlos und geschmacklos; gewöhnlich sind sie durch fremde Beimischungen mehr oder weniger gelb gefärbt, schmeckend und riechend. Sie schwimmen auf Wasser und sind darin unlöslich. Nur wenige sind in Alkohol löslich. Mehrere der liquiden trocknen an der Luft ein unter Sauerstoff-Absorption, andere werden niemals trocken, sondern consistenter und dabei ranzig, durch eine darin entwickelte Säure. Sie sind nicht flüchtig; bei ungefähr 300° fangen sie an zu kochen, in Folge der Entwickelung von Zersetzungsproducten.

Nähere Bestandtheile der Fette. Jedes natürlich vorkommende Fett ist ein Gemenge von mehreren besonderen fetten Körpern. Einige dieser fetten Körper machen die näheren Bestandtheile der am allgemeinsten vorkommenden Fette des Pflanzen- und Thierreichs aus; andere kommen nur in gewissen Fetten vor.

Die allgemein vorkommenden fetten Körper hat man *Stearin*, *Margarin*, *Elaïn* und *Oleïn* genannt. Die beiden ersteren sind fest, die beiden letzteren flüssig. Sie vereinigen sich unter einander in verschiedenen Proportionen zu Verbindungen von ungleichen Schmelzpunkten; durch ihre ungleiche relative Menge wird der verschiedene Schmelzpunkt, also die verschiedene Consistenz der gewöhnlichen Fette bedingt. Ihre unmittelbare Trennung geschieht durch Behandlung des gemischten Fettes mit Alkohol oder Aether, und Auspressen bei verschiedenen Temperaturen; sie ist mehrentheils sehr schwierig.

Weniger allgemein vorkommende besondere Fette sind enthalten im *Palmöl*, in der *Cocosnufsbutter*, in der *Muscatbutter*, im *Ricinusöl*, im *Crotonöl*, im *Wachs*, in der *Thierbutter*, im *Wallrath* etc. Ihre Anzahl ist sehr grofs.

Zusammensetzung. Die fetten Körper, welche die näheren Bestandtheile der natürlich vorkommenden gemengten Fette ausmachen, also Stearin, Elaïn etc., sind keine einfache organische Stoffe, sondern neutrale gepaarte Verbindungen. Sie bestehen alle aus einer sogenannten fetten Säure, gepaart mit einem Körper, der nicht für sich isolirbar ist, sondern der, im Augenblick seiner Trennung von

Digitized by Google

der Säure, die Elemente von Wasser aufnimmt und dadurch als ein anderer Körper zum Vorschein kommt.

Der Paarling in den meisten Fettarten ist das *Lipyloxyd* $= C^3 H^2 O$, welches bei seiner Trennung von der Säure in *Glycerin* $= C^6 H^7 O^5$ übergeht und als solches erhalten wird.

Nur wenige Fettarten, wie z. B. das Wachs, der Wallrath, enthalten andere Paarlinge.

Verseifung. Die Zerlegung der fetten Körper wird hauptsächlich durch die starken Basen, namentlich die Alkalien, bewirkt, wobei die in dem Fett enthaltene Säure an die Base tritt, und Glycerin frei wird. Aus Stearin z. B. entsteht durch Einwirkung von kaustischem Kali stearinsaures Kali und Glycerin, aus Elaïn elaïnsaures Kali und Glycerin.

Da die natürlich vorkommenden Fette stets mehrere jener Fettarten enthalten, so ist es klar, daſs bei der Einwirkung der Salzbasen auf dieselben, auſser dem Glycerin, auch stets *mehrere* fette Säuren entstehen. So z. B. geben die Talgarten Glycerin, viel Stearinsäure und wenig Elaïnsäure, die liquiden Oele viel Elaïnsäure und wenig Margarinsäure.

Diese Zersetzung der Fette nennt man die *Verseifung*, weil die von den gewöhnlichen Fetten dabei entstehenden gemengten Salze das ausmachen, was man *Seife* nennt. Die weiſse harte Seife enthält Natron zur Basis, verbunden vorzüglich mit Stearinsäure oder Margarinsäure, die weiche oder schwarze Seife enthält Kali, verbunden mit Elaïn- oder Oelsäure.

Die Verseifung geschieht durch längeres Erwärmen des Fettes mit einer Auflösung des kaustischen Alkali's, oder mit Wasser und dem pulverförmigen Oxyd.

Die stärksten Basen, vor allen Kali und Natron, wirken am raschesten und vollkommensten; sehr schwache Basen, wie Thonerde, Eisenoxyd, verändern die Fette gar nicht.

Die Anzahl der fetten Säuren ist sehr groſs. Zum Theil sind sie feste, krystallinische Körper, zum Theil ölförmig und nicht flüchtig, zum Theil liquid und unzersetzt destillirbar. Die meisten sind in Wasser unlöslich, aber löslich

Digitized by Google

in Alkohol. Bei weitem die meisten fetten Säuren, in wasserhaltigem Zustand gedacht, enthalten Kohlenstoff und Wasserstoff in einer gleichen Anzahl von Aequivalenten, und sind so zusammengesetzt, dafs sie als Verbindungen von 4 Atomen Sauerstoff mit 8, 10, 12 bis 36 Aequivalenten CH betrachtet werden könnten. Dieser Reihe schliefsen sich auch Ameisensäure, $C^2 H^2 O^4$, Essigsäure, $C^4 H^4 O^4$, und Glycersäure, $C^6 H^6 O^4$, an.

1. Glycerin.

Darstellung. Wenn ein Fett durch Kochen mit überschüssiger kaustischer Lauge in Seife verwandelt wird, so scheidet sich diese, weil sie in der alkalischen Flüssigkeit unlöslich ist, aus letzterer ab; das Glycerin aber bleibt aufgelöst und kann, nach dem Sättigen des Alkali's mit Schwefelsäure und Abdampfen, aus der Salzmasse durch Alkohol ausgezogen werden. Am einfachsten ist es zu erhalten durch Kochen eines Fettes mit Bleioxyd und Wasser. Die sich bildenden Bleisalze sind unlöslich, in dem Wasser bleibt nur Glycerin mit ganz wenig Bleioxyd, welches durch Schwefelwasserstoff entfernt wird.

Eigenschaften. Farbloser, nicht krystallisirbarer Syrup, von rein süfsem Geschmack, in Wasser und Alkohol leicht löslich, partiell unzersetzt destillirbar. Vereinigt sich mit Schwefelsäure zu einer gepaarten Säure, die mit Basen Salze bildet. Das Kalksalz $= \dot{C}a + C^6 H^7 O^5 \dddot{S}^2$ ist krystallisirbar.

Zusammensetzung $= \dot{H} C^6 H^7 O^5$.

Acrol, $C^6 H^4 O^2$. Wird Glycerin, am besten in Vermischung mit wasserfreier Phosphorsäure oder zweifach-schwefelsaurem Kali, der trocknen Destillation unterworfen, so theilt es sich in Wasser und in Acrol. Dieses ist ein farbloses, dünnes Liquidum von einem Nase und Augen heftig reizenden Geruch, bei 52° siedend, leichter als Wasser, darin wenig löslich. Bei längerer Aufbewahrung verwandelt es sich in einen weifsen, pulverigen, geruch- und geschmacklosen Körper. An der Luft oxydirt es sich zu *Acronsäure*, $\dot{H} + C^6 H^3 O^3$, eine der Essigsäure sehr ähn-

Digitized by Google

liche, flüchtige, liquide Säure. Am besten erhält man sie, wenn Acrol mit Silberoxyd in Berührung gebracht wird, wobei, unter Erhitzung und Reduction von Silber, krystallisirbares acronsaures Silberoxyd entsteht.

Wird eine Auflösung von Glycerin mit Hefe vermischt und Monate lang warm stehen gelassen, so verschwindet es und verwandelt sich in Essigsäure und Glycersäure (S. 44), die abdestillirt werden können.

2. Stearinsäure (Talgsäure).

Vorkommen. In Verbindung mit Lipyloxyd als *Stearin* in der Cacaobutter und den thierischen Talgen.

Das reine Stearin ist wachsähnlich, durchscheinend, amorph, bei 62° schmelzbar, zerreiblich, in siedendem Aether löslich, woraus es in glänzenden Blättchen krystallisirt. Man erhält es aus jenen Fetten, indem man sie wiederholt mit kaltem Aether macerirt und auspreſst, wodurch Elaïn und Margarin ausgezogen werden.

Darstellung. Durch Verseifung von reinem Stearin mit Alkali und Zersetzung des aufgelösten stearinsauren Salzes durch Zumischung von verdünnter Schwefelsäure, wobei die Stearinsäure als weiſse Masse gefällt wird. Oder man verseift Cacaobutter oder Hammeltalg, fällt die gebildeten fetten Säuren durch Salzsäure, wäscht die Masse aus, und macerirt sie längere Zeit und wiederholt mit Weingeist, welcher fast nur Elaïnsäure auflöst. Die Masse wird abfiltrirt, gepreſst und in siedendem Alkohol gelöst, welcher beim Erkalten Stearinsäure absetzt. Auf gleiche Weise kann die im Handel vorkommende, zu Kerzen angewandte Stearinsäure, die schon ziemlich rein ist, vollständig gereinigt werden.

Eigenschaften. Aus Alkohol krystallisirt bildet sie glänzende weiſse Schuppen. Schmilzt bei +70° und erstarrt zu einer wachsartigen, dabei krystallinischen Masse. Unlöslich in Wasser, geschmacklos. Brennbar wie Wachs. Löst sich mit Leichtigkeit in den Auflösungen der Alkalien und neutralisirt sie. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, wird sie zerlegt in Wasser, Margaron, einen liquiden Kohlenwas-

Digitized by Google

serstoff und Margarinsäure, welche überdestilliren (siehe letztere). Mit kaustischem Kalk destillirt, zerfällt sie in Kohlensäure und *Stearon*, $C^{66}H^{66}O$, ein bei 82° schmelzender wachsähnlicher Körper. Mit Salpetersäure erhitzt, wird sie in Margarinsäure verwandelt.

Zusammensetzung $=\dot{H}^2+C^{68}H^{66}O^5$ oder in 100 Th.:

		Wasserfrei.		Wasserhaltig.
Kohlenstoff	—	79,420	—	76,736
Wasserstoff	—	12,806	—	12,748
Sauerstoff	—	7,774	—	10,516

Stearinsaure Salze. Der Sauerstoff der Säure in den neutralen verhält sich zu dem der Basis wie 5:2.

$\dot{K}^2\bar{S}t$, aus Alkohol abgesetzt, ist körnig krystallinisch, weich, quillt in kaltem Wasser schleimig auf, wird von heifsem klar aufgelöst, beim Erkalten zu einer Gallert gestehend. Wird diese heifse Lösung mit einer grofsen Menge Wassers vermischt, so zerfällt es in freies Kali und in feine, perlmutterglänzende Schuppen von saurem Salz $=\dot{K}^2\bar{S}t + \dot{H}^2\bar{S}t$. Beide Salze sind in Alkohol löslich.

$\dot{N}a^2\bar{S}t$, aus der heifs gesättigten Alkohollösung sich abscheidend, bildet es eine Gallerte, die sich bald nachher in Krystallblätter verwandelt. Verhält sich zu Wasser wie das Kalisalz und zerfällt in Natron und saures Salz.

Die Salze von Baryterde, Kalkerde und Bleioxyd entstehen als weifse, in Wasser unlösliche Niederschläge durch wechselseitige Zersetzung.

3. Margarinsäure.

Vorkommen. In Verbindung mit Lipyloxyd als *Margarin* in den meisten Fetten, sowohl in den Oelen des Pflanzenreichs, als in den Schmalzarten des Thierreichs. Sehr schwierig trennbar von Elaïn. Sehr ähnlich dem Stearin, aber leichter schmelzbar.

Darstellung. Durch Verseifung von Margarin, oder auch von Baumöl, Menschenfett oder Schweinefett, Zersetzung der aufgelösten Seife mit Salzsäure, Auflösen der Fettmasse in Alkohol, Krystallisiren der Margarinsäure durch

Digitized by Google

Abkühlung der Auflösung, und Entfernung der Elaïnsäure durch wiederholtes starkes Pressen und Umkrystallisiren.

Sie wird ferner gebildet durch Destillation der Stearinsäure, oder indem man Stearinsäure einige Minuten lang mit Salpetersäure bis zum Sieden erhitzt.

Eigenschaften. Sehr ähnlich der Stearinsäure, schmilzt aber schon bei 60° und erstarrt krystallinisch. Sie läfst sich fast unzersetzt überdestilliren.

Zusammensetzung = $\dot{H} + C^{34}H^{33}O^{3}$. Sie verhält sich also zur Stearinsäure wie die Schwefelsäure zur Unterschwefelsäure. Die wasserfreie Stearinsäure könnte als eine Verbindung von 1 Atom wasserfreier Margarinsäure mit $C^{34}H^{33}O^{2}$, d. h. dem Körper im Margaramid, betrachtet werden.

Wird ein margarinhaltiges Fett, z. B. Baumöl, durch längere Digestion in concentrirtem kaustischen Ammoniak aufgelöst und dadurch verseift, so bildet sich das *Margaramid*, $NH^{2} + C^{34}H^{33}O^{2}$, welches beim Abkühlen der Lösung bis zu 0° in seideglänzenden Prismen anschiefst, bei 60° schmelzbar ist, und sich wie die Amid-Verbindungen im Allgemeinen verhält.

Mit kaustischem Kalk destillirt, zerfällt die Margarinsäure in Kohlensäure und *Margaron*, $C^{33}H^{33}O$, ein krystallinisches, wachsähnliches Fett, bei 77° schmelzbar, unzersetzt destillirbar.

Lange mit Salpetersäure erhitzt, wird die Margarinsäure in Korksäure und Bernsteinsäure verwandelt.

4. Elaïnsäure.

Vorkommen. In Verbindung mit Lipyloxyd, als *Elaïn*, macht sie den flüssigen Theil der nicht trocknenden Pflanzenöle und der Thierfette aus. Das Elaïn ist also der Hauptbestandtheil des Baumöls, Mandelöls, Rüböls, Senföls, der Thranarten etc. Das Baumöl enthält ungefähr 28 Proc. Margarin, welches sich bei 0° in fester Form daraus abscheidet.

Das reine Elaïn ist ein farbloses, geschmackloses, erst bei —6° erstarrendes Oel, in Alkohol kaum löslich, mit Aether mischbar.

Digitized by Google

Darstellung. Sehr schwierig wegen der leichten Veränderlichkeit der Elaïnsäure durch den Einfluſs der Luft. Am zweckmäſsigsten aus der unreinen Elaïnsäure von der Fabrication der Stearinsäure-Lichter. Oder man verseift Baumöl, Mandelöl etc., trocknet die dünn geschnittene Seife in der Wärme vollkommen aus und macerirt sie mit wasserfreiem kalten Alkohol, welcher das elaïnsaure Salz auflöst, das margarinsaure ungelöst läſst. Der Alkohol wird von der filtrirten Lösung abdestillirt, das Salz in Wasser gelöst und aus der Lösung mit Chlorbarium elaïnsaure Baryterde gefällt. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen und Trocknen in kochendem Weingeist aufgelöst, aus dem beim Erkalten das farblose Barytsalz der reinen Säure auskrystallisirt, während das gefärbte der veränderten Säure aufgelöst bleibt. Das reine Salz wird dann in eine, mit einer warmen Lösung von Weinsäure angefüllte, verschlieſsbare Flasche gebracht, wobei sich die Elaïnsäure ölförmig abscheidet.

Eigenschaften. Farbloses Oel, ohne Geruch und Geschmack, erstarrt bei —4°, krystallisirt aus der gesättigten Alkohollösung bei 0° in langen Prismen, die erst bei +14° schmelzen. In Wasser nicht ganz unlöslich. Nimmt rasch aus der Luft Sauerstoff auf, färbt sich dabei gelb und braun und wird schmeckend und sauer, was bei 100° noch rascher geschieht und unter Bildung von Kohlensäure.

Zusammensetzung $= \dot{H} + C^{36} H^{33} O^{3}$.

Die elaïnsauren Alkalien sind in Wasser und Alkohol löslich und scheiden sich beim Verdunsten anfangs gallertförmig, seifenartig ab. Baryt-, Kalk- und Bleisalz sind in Wasser unlöslich, leicht schmelzbar. Das einfache Bleipflaster, erhalten durch Kochen von Bleioxyd mit Wasser und Baumöl, ist ein Gemenge von basischem, margarinsaurem und elaïnsaurem Bleioxyd. Aus diesen Salzen besteht auch der Niederschlag, der durch Fällung einer heiſsen Auflösung von Baumöl- oder Menschenfett-Seife mit essigsaurem Bleioxyd erhalten wird. Nach dem Auswaschen und Trocknen zieht Aether das elaïnsaure Salz aus.

Aus der Elaïnsäure kann eine groſse Reihe von Ver-

Digitized by Google

wandlungsproducten hervorgebracht werden, wovon die meisten in die Klasse der fetten Körper gehören. Nur einige der merkwürdigeren werden hier angeführt.

a) Elaïdinsäure, $\dot{H} + C^{36} H^{33} O^3$, also isomerisch mit Elaïnsäure, entsteht durch den bis jetzt nicht erklärbaren Einflufs einer sehr kleinen Menge von schwefliger oder salpetriger Säure auf Elaïnsäure, die dadurch zu krystallinischer Elaïdinsäure erstarrt. Sie entsteht ferner durch denselben Einflufs verbunden mit Lipyloxyd, als *Elaïdin*, aus allen elaïnhaltigen Oelen, die dadurch zu talgartigen Fetten erstarren, woraus nachher durch Verseifung Elaïdinsäure erhalten wird.

Aus der Lösung in Alkohol krystallisirt sie in grofsen, glänzenden Blättern, schmilzt bei 45°. Ihr Natronsalz krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, feinen Prismen.

b) Eleïnsäure, $\dot{H} + C^{32} H^{30} O^3$, eine krystallinische, der Stearinsäure ähnliche, bei 62° schmelzbare Säure, entsteht, unter Wasserstoffgas-Entwickelung und Bildung von Essigsäure, wenn Elaïnsäure oder Elaïdinsäure mit Kalihydrat vorsichtig zusammengeschmolzen werden.

c) Pyrelaïnsäure, $\dot{H} + C^{10} H^8 O^3$, entsteht, unter gleichzeitiger Bildung vieler anderer Producte, wenn Elaïnsäure oder irgend ein elaïnhaltiges Fett für sich destillirt werden. Sie entsteht aus keinem andern Fett. Das aus fetten Säuren und empyreumatischen Oelen bestehende Destillat wird mit Wasser ausgekocht und dieses siedend abfiltrirt, worauf beim Erkalten die Pyrelaïnsäure auskrystallisirt.

Farblose Nadeln oder schmale, dünne Blätter, höchst ähnlich der Benzoësäure, bei 127° schmelzbar, unzersetzt sublimirbar.

d) Durch Salpetersäure können aus der Elaïnsäure nicht weniger als 15 verschiedene, meist fette Säuren hervorgebracht werden. Sie entstehen nicht auf ein Mal, sondern nach einander und aus einander, je nach der Temperatur, der Stärke der Säure und der Zeit der Einwirkung. Einige derselben bleiben als weniger flüchtig in dem Gefäfse zurück, wie z. B. die *Korksäure* (vergl. S. 36) und *Oenanth-*

Digitized by Google

säure (siehe S. 59), die flüchtigeren aber destilliren über. Zu diesen gehören Essigsäure und Glycersäure, und besonders dieselben flüchtigen fetten Säuren, die in der Butter enthalten sind (siehe Buttersäuren), so wie die Valeriansäure (siehe diese).

5. Oleïnsäure.

Vorkommen. Mit Lipyloxyd verbunden als *Oleïn* in den *trocknenden* Pflanzenölen, wie Leinöl, Mohnöl, Wallnufsöl, Hanföl u. s. w. Diese sind von den elaïnhaltigen, nicht trocknenden Oelen dadurch verschieden, dafs sie an der Luft unter Sauerstoffabsorption und Entwickelung von etwas Kohlensäuregas nach und nach zu harzähnlichen, zähen Massen eintrocknen, und dafs sie nicht die Eigenschaft haben, durch salpetrige Säure zu erstarren. Alle enthalten kleine Mengen von Margarin.

Darstellung und *Eigenschaften* ganz ähnlich wie bei der Elaïnsäure. Durch den Einflufs der Luft so rasch veränderlich, dafs es bis jetzt nicht möglich war, ihre Zusammensetzung mit Sicherheit zu ermitteln. Durch salpetrige Säure wird sie nicht verändert, giebt bei der Destillation keine Pyrelaïnsäure.

6. Palmitinsäure.

Vorkommen. In Verbindung mit Lipyloxyd als *Palmitin* in dem durch andere Einmischungen gelb gefärbten und angenehm riechenden Palmöl, einem butterartigen Fett, durch Auspressen aus der Frucht einer Palme erhalten. Das reine Palmitin ist wachsähnlich, krystallinisch, geruch- und farblos, bei 48° schmelzbar.

Eigenschaften. Die Palmitinsäure, $\dot{H} + C^{32}H^{31}O^{3}$, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättern, höchst ähnlich der Margarinsäure, schmilzt auch bei 60°; aber bis zu 250° an der Luft erhitzt, verwandelt sie sich, unter Bildung von Wasser und Kohlensäure, in *Palmitansäure*, $\dot{H} + C^{31}H^{30}O^{3}$, welche aus Alkohol nur körnig krystallisirt und bei 51° schmilzt.

Digitized by Google

7. Cocinsäure.

Vorkommen. Mit Lipyloxyd verbunden in der Cocosbutter, erhalten durch Auskochen der zerstampften Cocosnufskerne mit Wasser.

Eigenschaften. Aus Alkohol krystallisirbar, bei 35° schmelzbar, amorph erstarrend.

Zusammensetzung: $\dot{H} + C^{22}H^{21}O^{3}$.

8. Myristicinsäure.

Vorkommen. In der Muscatbutter, erhalten durch Pressen aus den Kernen der Muscatnüsse. Sie ist ein Gemenge der Lipyloxyd-Verbindung, *Myristicin*, mit einem fetten und einem riechenden flüchtigen Oel *). Das Myristicin ist sehr krystallinisch, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, bei 31° schmelzbar.

Eigenschaften. Seideglänzende Blättchen, geruch- und geschmacklos, bei 49° schmelzbar, krystallinisch erstarrend.

Zusammensetzung: $\dot{H} + C^{28}H^{27}O^{3}$.

9. Laurinsäure.

Vorkommen. Als krystallinische, bei 45° schmelzbare Lipyloxyd-Verbindung in dem, durch Auspressen aus den frischen Lorbeeren erhaltenen, butterartigen Lorbeeröl, welches durch andere Einmischungen grün gefärbt und angenehm riechend ist.

Eigenschaften. Bei 43° schmelzbar, krystallinisch erstarrend, leicht löslich in Alkohol und Aether, woraus sie nicht krystallisirt zu erhalten ist.

Zusammensetzung: $\dot{H} + C^{24}H^{23}O^{3}$.

10. Ricinsäuren.

Vorkommen. In dem Ricinusöl, aus den Kernen von Ricinus communis. Dieses durch seine dicke Consistenz,

*) In der Muscatblüthe, Macis, sind noch ein anderes flüchtiges Oel und zwei andere, kein Lipyloxyd enthaltende, noch nicht genau untersuchte fette Oele enthalten.


Digitized by Google

Löslichkeit in Alkohol und abführende Wirkung ausgezeichnete Oel enthält, an Lipyloxyd gebunden, wie es scheint, 3 eigenthümliche fette Säuren, die Ricinstearinsäure, Ricinsäure und Ricinölsäure.

Die *Ricinstearinsäure*, $\dot{H}^2 + C^{35} H^{30} O^5$?, ist krystallinisch, wachsähnlich, geschmacklos, schmilzt erst bei 130°.

Die *Ricinsäure*, $\dot{H} + C^{35} H^{27} O^5$?, ist krystallinisch, von sehr beifsendem Geschmack, bei 22° schmelzbar, in Wasser unlöslich, in Alkohol äufserst leicht löslich.

Die *Ricinölsäure*, $\dot{H} + C^{38} H^{35} O^5$, ist ein farbloses Oel, von scharfem Geschmack, Lackmus röthend, in Wasser nicht löslich, unter 0° krystallinisch erstarrend. Durch salpetrige Säure wird sie in die mit ihr isomerische *Ricinelaïdinsäure* verwandelt, eine sehr krystallinische feste Säure, die erst bei 50° schmilzt.

11. Oenanthsäure.

Vorkommen. Im Wein und Getreidebranntwein, an Aethyloxyd gebunden, besonders in dem bei der Destillation von Weinhefe übergehenden flüchtigen Oele (Oenanthäther), oder in dem bei der Gewinnung von Getreidebranntwein aus diesem sich abscheidenden talgartigen Fuselöl. Ihr Ursprung ist noch ungewifs. Sie entsteht ferner aus der Elaïnsäure durch lange Digestion derselben mit Salpetersäure.

Eigenschaften. Weiches, butterähnliches Fett. Mit 2 At. Wasser, wovon sie das eine leicht verliert, liquides Oel. Bei 260° verliert sie, theilweise überdestillirend, den ganzen Wassergehalt und ist dann erst bei 31° schmelzbar. Die wasserfreie Säure destillirt dann unzersetzt über.

Zusammensetzung: $\dot{H} + C^{14} H^{13} O^2$.

12. Valeriansäure.

Vorkommen. In der Wurzel von Valeriana und Angelica officinalis und von Athamanta oreoselinum, in den Beeren und der Rinde von Viburnum Opulus *); an Lipyloxyd gebunden in dem Thran von Delphinus globiceps.

*) In der Athamanta ist sie als Athamantin enthalten, eine



Bildung. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Elaïnsäure; bei der Fäulnifs des Caseïns, daher in altem Käse; durch Schmelzen von Caseïn mit Kalihydrat; am einfachsten durch Schmelzen von Kartoffelöl mit Kalihydrat, oder durch Erwärmen von 1 Theil desselben mit einem Gemische von 5½ Th. zweifach-chromsaurem Kali, 5 Th. Wasser und 5 Th. Schwefelsäure. Dieses Oel, $= C^{10}H^{12}O^{2}$ *), wird dabei, in ersterem Falle unter Wasserstoffgas-Entwikkelung, in letzterem unter Wasserbildung und heftiger Erhitzung, gerade auf in Valeriansäure verwandelt, in letzterem Falle aber noch vermischt mit einer ätherartigen Valeriansäure-Verbindung, daher das Destillat noch einmal mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt und dann mit Kali gesättigt werden mufs.

Darstellung. Durch Destillation einer concentrirten Lösung von valeriansaurem Kali mit Weinsäure oder verdünnter Schwefelsäure. Oder durch Destillation der zerkleinerten Valerianawurzel mit Wasser, wobei eine Auflösung der Säure in Wasser und ein darauf schwimmendes Oel, ein Gemenge von Valeriansäure und einem ätherischen Oel, übergehen. Das ganze Destillat wird mit Alkali gesättigt, das flüchtige Oel abdestillirt und die zurückbleibende Salzlösung dann mit Weinsäure destillirt. In Berührung mit Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium wird sie von Wasser befreit.

Eigenschaften. Farbloses Liquidum, von stechend säuerlichem Valeriana-Geruch und scharfem Geschmack. Leichter als Wasser, in 30 Th. Wassers löslich, mit Alkohol mischbar. Die nicht mit Chlorcalcium entwässerte Säure, welche 2 Atome Wasser enthält, siedet bei 132°; die mit Chlorcalcium behandelte, mit nur 1 At. basischem Wasser, siedet bei 175° und bleibt noch bei —30° flüssig.

---

krystallinische Verbindung, die durch Alkalien in Valeriansäure und einen wachsähnlichen Stoff zerfällt. In welcher Verbindungsweise sie in den anderen Pflanzen vorkommt, ist nicht bekannt. In der Valeriana scheint sie sich unter dem Einflufs der Luft aus einem flüchtigen Oel zu bilden.

*) Siehe Producte von der Gährung.

Digitized by Google

Zusammensetzung: $\dot{H} + C^{10}H^{9}O^{3}$.

Die *Chlorvaleriansäure*, $\dot{H} + C^{10}H^{7}Cl^{2}O^{3}$, eine halbflüssige, selbst bei —18° nicht erstarrende, geruchlose Substanz, die sich unzersetzt mit Basen verbindet, entsteht, unter heftiger Erhitzung, durch Einwirkung von Chlorgas auf Valeriansäure.

Die *Bichlorvaleriansäure*, $\dot{H} + C^{10}H^{5}Cl^{4}O^{3}$, der vorigen sehr ähnlich, entsteht auf dieselbe Weise, wenn dabei zugleich directes Sonnenlicht einwirkt.

13. Die flüchtigen Säuren der Butter.

Vorkommen. Die Butter aus Kuh- und aus Ziegenmilch, und wahrscheinlich die Butter einer jeden Thiermilch, enthält, aufser Margarin und Elaïn, ein eigenthümliches liquides Fett, welches aus Verbindungen von Lipyloxyd mit 4 verschiedenen, flüchtigen fetten Säuren besteht. Diese Säuren sind die *Buttersäure*, *Capronsäure*, *Caprinsäure* und *Capransäure*. Sie alle werden auch durch Einwirkung von Salpetersäure auf Elaïnsäure hervorgebracht (vergl. S. 56). Die Buttersäure kommt auch fertig gebildet im Pflanzenreich vor und kann durch eine Gährung aus Zucker erzeugt werden.

Darstellung. Durch Verseifung von Butter mit kaustischem Alkali, Zersetzung der Seifen-Lösung mit Weinsäure oder verdünnter Schwefelsäure und Abdestilliren der flüchtigen Säuren, die zum Theil in Wasser aufgelöst, zum Theil ölförmig auf ihm schwimmend übergehen, während Elaïn- und Margarinsäure nebst Glycerin zurückbleiben. Das ganze Destillat wird mit Barytwasser gesättigt und die entstandenen 4 Barytsalze vermöge ihrer ungleichen Löslichkeit und Krystallisirbarkeit von einander getrennt, was jedoch nur schwierig und nur bei Anwendung gröfserer Mengen gelingt. Durch Zersetzung der Barytsalze mit einer berechneten Menge Schwefelsäure, die mit einem gleichen Gewicht Wassers verdünnt ist, werden die einzelnen Säuren isolirt erhalten.

1. *Buttersäure*, $\dot{H} + C^{8}H^{7}O^{3}$. Sie ist im Johannis-

Digitized by Google

brod, der Frucht von Ceratonia siliqua, enthalten, woraus sie durch Destillation mit Wasser abgeschieden werden kann. Sie hat sich, unter dem Einfluſs von Pflanzencaseïn, aus einem Theil des Zuckers in diesen Früchten gebildet, dessen ganze Menge durch einen künstlich eingeleiteten Gährungsproceſs in Buttersäure verwandelt werden kann, so daſs deren Ausbeute dadurch bedeutend vermehrt wird. Zu diesem Endzweck wird das zerstoſsene Johannisbrod mit Wasser vermischt, zur Bindung der entstehenden Säure Kreide hinzugefügt, und diese Masse ungefähr 4 Wochen lang in einer Temperatur zwischen 25° und 30° stehen gelassen*). Zuletzt tritt eine Wasserstoffgas-Entwickelung ein, nach deren Beendigung aller Zucker in Buttersäure, gebunden an Kalkerde, verwandelt ist.

Unmittelbar aus Zucker wird sie auf die Weise erhalten, daſs man zu einer Lösung von 1 Th. Zucker in ungefähr 5 Th. Wasser eine kleine Menge Caseïn aus Milch mischt, und diese Flüssigkeit etwa 4 Wochen lang einer Wärme von etwa 30° aussetzt, indem man von Zeit zu Zeit, zur Sättigung der entstehenden Säure, gepulverte Kreide zumischt. Zuerst wird der Zucker in Milchsäure verwandelt, die dann später unter Entwickelung von Wasserstoffgas, das sich dem Kohlensäuregas beimischt, in Buttersäure übergeht. Durch Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit bleibt die buttersaure Kalkerde als krystallinisches Salz zurück. Durch Auflösen desselben in concentrirter warmer Salzsäure wird die Buttersäure als eine Oelschicht abgeschieden. Zur weiteren Reinigung werden Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium hineingelegt, die Säure nach einiger Zeit abgegossen und für sich destillirt, indem man die ersten, noch Wasser und Salzsäure enthaltenden Antheile für sich auffängt.

Die Buttersäure ist ein farbloses, sehr dünnflüssiges Liquidum von stark saurem, aber zugleich etwas ranzigem Geruch, brennend saurem Geschmack, 0,963 spec. Gewicht und 164° Siedepunkt. Bei —20° nicht erstarrend. Mit

*) 4 Pfd. zerstoſsenes Johannisbrod, 10 Pfd. Wasser, ¾ Pfd. Kreide, woraus ungefähr 10 Unzen Säure erhalten werden.


Digitized by Google

Wasser und Alkohol mischbar. Ihre Salze mit Alkalien sind nicht deutlich krystallisirbar, die mit Baryt, Strontian und Kalk krystallisiren.

Mit Chlorgas verhält sie sich ähnlich wie die Valeriansäure und bildet, ohne Mitwirkung der Sonnenstrahlen, eine liquide *Chlorbuttersäure*, $\dot{H} + C^{8} H^{5} Cl^{2} O^{3}$, und unter Mitwirkung des Lichts eine in Wasser unlösliche, krystallisir- und sublimirbare *Bichlorbuttersäure*, $\dot{H} + C^{8} H^{3} Cl^{4} O^{3}$.

Das *Butyramid*, $NH^{2} + C^{8} H^{7} O^{2}$, entsteht durch längere Einwirkung von kaustischem Ammoniak auf Buttersäure-Aethyloxyd (siehe Aetherarten). Perlmutterglänzende Tafeln von süſslich-bitterem Geschmack, in Wasser leicht löslich, bei 115° schmelzbar und sublimirbar.

Die Verbindung der Buttersäure mit Lipyloxyd, das *Butyrin*, welches in der Butter natürlich vorkommt, kann künstlich hervorgebracht werden, wenn Glycerin und Buttersäure, beide möglichst entwässert, in gelinde erwärmter Schwefelsäure aufgelöst werden. Beim Vermischen der erkalteten Lösung mit vielem Wasser scheidet sich das Butyrin als ein gelbliches Oel ab.

2. *Capronsäure*, $\dot{H} + C^{12} H^{11} O^{3}$. Farbloses, dünnes Liquidum von stark saurem, schweiſsartigem Geruch, beiſsend saurem Geschmack, 0,922 spec. Gewicht, in Wasser wenig löslich, mit Alkohol mischbar.

3. *Capransäure*, $\dot{H} + C^{16} H^{15} O^{3}$. Ueber $+10^{\circ}$ von butterartiger Consistenz, unter $+10^{\circ}$ in feinen Nadeln krystallisirend, von scharf saurem Geschmack und schweiſsähnlichem Bockgeruch, in Wasser wenig löslich.

4. *Caprinsäure*, $\dot{H} + C^{20} H^{19} O^{3}$, der vorigen sehr ähnlich.

Eine ähnliche, aber liquide Säure von Bockgeruch, die *Hircinsäure*, ist im Bocktalg enthalten.

14. Wallrath.

In den Schädelknochen-Höhlungen der Wallfische ist ein liquides Fett (Thran) enthalten, aus dem sich nach dem Tode des Thieres ein ganz eigenthümliches, nirgends anders

Digitized by Google

vorkommendes krystallinisches Fett absetzt, bekannt durch seine Anwendung zu Lichtern unter dem Namen *Wallrath*.

Der Wallrath oder das *Cetin* ist sehr grofsblättrig krystallinisch, durchscheinend, bei 49° schmelzbar, nicht ohne Zersetzung destillirbar, in Alkohol wenig löslich, aus dessen siedend gesättigter Lösung es in Blättern auskrystallisirt. Durch Einwirkung von Salpetersäure bildet sich daraus, unter anderen Producten, Bernsteinsäure. Der im Handel vorkommende hat einen niedrigeren Schmelzpunkt durch einen Elaïngehalt, von dem er durch Erhitzen mit verdünnter Kalilauge und Krystallisiren aus Alkohol befreit wird.

Der Wallrath ist keine Lipyloxyd-Verbindung, sondern enthält eine eigenthümliche fette Säure, die *Cetinsäure*, gepaart mit *Ketyloxyd*, $C^{32}H^{33}O$, einem Körper, der hier die Stelle des Lipyloxyds vertritt und so wenig wie dieses für sich isolirbar ist, sondern bei seiner Trennung von der Säure 1 Atom Wasser aufnimmt und als *Aethal* zum Vorschein kommt*).

1. *Cetinsäure*, $\dot{H}+\dot{C}^{32}H^{31}O^{3}$, isomerisch mit Palmitinsäure. Das Cetin verseift sich nur äufserst schwierig. Am besten ist es, dasselbe pulverförmig mit einem gleichen Gewicht krystallisirten Kalihydrats zusammenzuschmelzen und längere Zeit bis 109° zu erhitzen. Die Masse wird in Wasser gelöst und die trübe Lösung mit Chlorcalcium gefällt, wodurch ein Gemenge von Aethal und cetinsaurem Kalk niederfällt. Nach dem Auswaschen, Trocknen und Pulvern wird daraus durch Aether das Aethal ausgezogen. Das zurückbleibende Kalksalz wird durch verdünnte heifse Salzsäure zersetzt, wobei sich die Cetinsäure geschmolzen als ein Oel abscheidet.

Sie ist ein weifses, wachsähnliches, aber krystallinisches Fett, bei 56° schmelzbar, unzersetzt destillirbar, in heifsem Alkohol leicht löslich.

*) Es ist sehr wahrscheinlich, dafs das liquide Fett der Wallfische, der gewöhnliche Wallfischthran, aufser seinen Hauptbestandtheilen, Elaïn und Margarin, noch andere Fette enthalte, die ebenfalls keine Lipyloxyd-Verbindungen sind.


Digitized by Google

2. *Aethal,* $C^{32}H^{34}O^{2}$. Farblos, durchscheinend, wachsähnlich, bei 48° schmelzbar und krystallinisch erstarrend, unverändert destillirbar, in heifsem Alkohol leicht löslich, unlöslich in Alkalien.

Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, zerfällt es in Wasser und *Aethalöl,* $C^{32}H^{32}$, ein bei 275° siedendes, liquides Oel.

Aethal, lange Zeit mit dem vielfachen Gewicht Kalihydrat bis zu 220° erhitzt, verwandelt sich, unter Wasserstoffgas-Entwickelung, in Cetinsäure.

Aethal, mit Phosphorsuperchlorid vermischt, verwandelt sich, unter Erhitzung und Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure, in *Ketylchlorür,* $C^{32}H^{33}Cl$, eine in Wasser unlösliche, liquide Verbindung.

15. Wachs.

Das Wachs wird von den Bienen producirt und dient zum Bau ihrer Zellen, auch kommt es allgemein im Pflanzenreich vor. Es findet sich z. B. als Ueberzug auf der Rinde gewisser Palmen, auf dem Zuckerrohr, ferner als Bestandtheil von gewissen Milchsäften und vom Grün (Chlorophyll) aller Pflanzen. Die chemische Natur der verschiedenen Pflanzen-Wachsarten ist noch nicht mit Sicherheit ausgemittelt.

Das *Bienenwachs,* im rohen Zustand durch fremde Beimischung gefärbt und riechend, wird zur Reinigung unter Wasser in dünne Blätter geformt (gebändert) und in der Sonne gebleicht. Das weifse Wachs hat 0,96 spec. Gewicht und schmilzt bei 64°, indem es vorher erweicht und knetbar wird.

Das Wachs ist im Wesentlichen ein Gemenge von zweierlei Fetten, dem *Cerin* und *Kerin,* welche kein Lipyloxyd enthalten, sondern Verbindungen zu sein scheinen von zwei eigenthümlichen fetten Säuren mit einem Körper (dem *Keryloxyd,* $C^{31}H^{31}O$?), welcher bei ihrer Verseifung in das dem Aethal ähnliche *Ceraïn* übergeht. Diese Verseifung findet eben so schwierig statt, wie die des Wallraths, und wird auf gleiche Weise bewirkt.

Digitized by Google

1. *Cerin*, $C^{55}H^{55}O^{4}$?. Es macht die Hauptmenge im Wachs aus. Es wird durch wiederholtes Auskochen des Wachses mit Alkohol von 0,833 ausgezogen, wobei das meiste Kerin zurückbleibt. Aus dem Alkohol scheidet es sich beim Erkalten in fein krystallinischen Flocken ab. Durch Auflösen in kaltem Aether wird es von dem noch beigemischten Kerin befreit. Es ist dem Wachs höchst ähnlich. Durch die Verseifung zerfällt es in *Cerinsäure*, $\dot{H}+C^{34}H^{24}O^{3}$?, eine der Margarinsäure ähnliche, fette Säure, und in *Ceraïn*, $C^{31}H^{32}O^{2}$, ein harter, spröder, erst über 70° schmelzbarer Körper.

2. *Kerin* (Myricin) wird durch Auflösen in siedendem wasserfreien Alkohol von noch beigemischtem Cerin befreit. Wachsähnlich, hart, bei 65° schmelzbar. Seine Verseifungsproducte sind nicht genau bekannt.

IX. Flüchtige Oele.

Vorkommen. In allen riechenden Pflanzen, in den verschiedensten Theilen derselben, meist eingeschlossen in besonderen Zellen; in sehr ungleicher, mehrentheils kleiner Menge.

Gewinnung. Einige durch Auspressen, die meisten durch Destillation der Pflanze oder des Pflanzentheils mit Wasser; bei dem Sieden mit dem Wasser dunsten sie, ungeachtet ihr Siedepunkt viel höher als +100° ist, in dem Wassergas ab, werden bei der Abkühlung mit ihm condensirt, und trennen sich wieder von dem Wasser, entweder darauf schwimmend oder darin untersinkend.

Eigenschaften. Theils liquide, theils feste Körper; die meisten liquiden sind gelb gefärbt, im reinen Zustande sind sie wahrscheinlich, mit wenigen Ausnahmen, alle farblos. Sie haben einen starken und sehr verschiedenen Geruch und brennenden Geschmack, sie fühlen sich nicht fettig an, die meisten schwimmen auf Wasser. Der Siedepunkt der meisten ist bei ungefähr +160°.

In Wasser sind sie wenig löslich. Auflösungen der Art sind die bei der Gewinnung der flüchtigen Oele mit übergehenden Wasser (Aquae destillatae). In Alkohol sind sie löslich. Sie verbrennen mit leuchtender, rufsender Flamme.

Digitized by Google

An der Luft verdicken sie sich und verwandeln sich nach und nach, unter starker Sauerstoff-Absorption, in Harze.

Die meisten flüchtigen Oele, so wie sie erhalten werden, sind Gemenge von verschiedenen ähnlichen Körpern, von denen häufig der eine bei gewöhnlicher Temperatur fest ist und sich beim Abkühlen des Oels absetzt oder vorzugsweise erstarrt. Den festen Theil nennt man dann *Stearoptén*, den liquiden *Elaeoptén*. Nicht selten enthalten aufserdem die flüchtigen Oele noch andere krystallisirbare Körper, deren Zusammensetzung zu der des Oels oft in einer bestimmten Beziehung steht, und die durch Einflufs des Wassers oder der Luft aus dem Oel erst entstanden sind.

Der Begriff von ätherischem Oel ist gegenwärtig noch ein sehr unbestimmter, indem man dazu Körper von der verschiedensten Natur und Zusammensetzung rechnet, die eigentlich nur gewisse physikalische Eigenschaften und das ähnliche Vorkommen in den Pflanzen gemein haben. In dem Folgenden sollen sie eingetheilt werden in sauerstofffreie und in sauerstoffhaltige liquide Oele, in Stearoptene und in den flüchtigen Oelen ähnliche Säuren. Aus der grofsen Anzahl bekannt gewordener sollen nur die merkwürdigsten und genau untersuchten angeführt werden.

1. Sauerstofffreie flüchtige Oele.

Diese Oele kommen ziemlich allgemein vor, namentlich auch als Gemengtheile anderer Oele. Ungeachtet ihrer grofsen Verschiedenheit im Geruch und anderen Eigenschaften, enthalten die meisten in 100 Theilen dieselbe Menge von Kohlenstoff und Wasserstoff, und zwar in dem relativen Verhältnifs von $C^5 H^4$. Dagegen ist die absolute Aequivalent-Anzahl ihrer Elemente wahrscheinlich sehr verschieden, wiewohl noch nicht bei allen ausgemittelt. Das bekannteste ist:

Das Terpenthinöl.

Vorkommen. Im ganzen Pinus-Geschlecht, in allen Theilen der Bäume. Aus den Tannen, Fichten, Lerchen etc. fliefst nach zufälligen Verletzungen oder absichtlich gemach-

Digitized by Google

ten Einschnitten ein klares, dickes, zähes Liquidum aus, der *Terpenthin*. Er ist eine Auflösung von Harz in Terpenthinöl. So wie er im Handel vorkommt, ist er gelb, theils klar, theils trübe, von bitterem Geschmack und nur schwachem Geruch. Mit Wasser destillirt, geht das Terpenthinöl über und das Harz bleibt zurück.

Eigenschaften. Farbloses, dünnes Oel von eigenthümlichem, nicht angenehmem Geruch, 0,86 spec. Gewicht und 157° Siedepunkt. Besteht aus:

	Aequiv.	Procente.
Kohlenstoff	— 5 —	88,27
Wasserstoff	— 4 —	11,73

Durch den Einflufs von Wärme, schon bei der Destillation für sich, durch Säuren u. s. w. verwandelt es sich in andere Varietäten mit anderen Eigenschaften, aber ohne Aenderung des relativen Zusammensetzungs-Verhältnisses. Auch scheint das in den Bäumen ursprünglich erzeugte Oel ein anderes zu sein, als das aus dem Terpenthin dargestellte. Fichtenzweige, mit Wasser destillirt, geben ein ganz anderes, fast wohlriechendes Oel, welches aber durch Destillation über Kalihydrat zu gewöhnlichem Terpenthinöl wird.

Verwandlungen. Terpenthinöl, Monate lang mit säurehaltigem Wasser in Berührung gelassen, verwandelt sich zum Theil, in Folge der Aufnahme der Elemente von Wasser, in einen sehr regelmäfsig krystallisirenden, farb- und geruchlosen Körper, der $C^{20} H^{20} O^{4} + \dot{H}^{2}$ ist. Er schmilzt bei 100° und verliert noch darunter die 2 Wasseratome. Er ist ohne Zersetzung flüchtig, in heifsem Wasser löslich. Wird seine Lösung mit einer Spur irgend einer Säure erhitzt, so verwandelt er sich in ein wie Hyacynthen riechendes flüchtiges Oel $= C^{20} H^{17} O$. Mit Chlorwasserstoffsäuregas bildet er eine krystallisirende Chlorverbindung $= C^{20} H^{18} Cl^{2}$.

Terpenthinöl absorbirt ebenfalls in grofser Menge dieses Gas und bildet damit eine liquide und eine starre Verbindung. Beide sind nach der Formel $C^{20} H^{17} Cl$ zusammengesetzt. Die feste krystallisirt bei vorsichtiger Sublimation oder aus Alkohol in klaren, glänzenden Prismen,

Digitized by Google

riecht ähnlich wie Campher und ist leicht schmelzbar. Die liquide ist ein neutrales, farbloses, auf Wasser schwimmendes Oel. Beide, mit kaustischem Kalk erhitzt, geben wieder nach $C^5 H^4$ zusammengesetzte, aber vom Terpenthinöl im Geruch etc. verschiedene Oele.

Zu den sauerstofffreien Oelen gehören ferner:

das *Citronen-*, *Pomeranzen-* und *Apfelsinen-Oel*, in den Schalen der verschiedenen Citrus-Arten;

das *Wachholder-* und *Sadebaum-Oel*, in den Beeren von Juniperus communis und J. Sabina;

das Oel der *Campherbäume*, das Oel im *Elemiharz*, im *Copaïvabalsam*, im *schwarzen Pfeffer*, in den *Cubeben* u. a.

2. Sauerstoffhaltige Oele.

Zimmtöl.

Vorkommen. In dem Zimmt und der Zimmt-Cassia, den Rinden von Laurus Cinnamomum und L. Cassia, woraus es durch Destillation mit Wasser erhalten wird.

Eigenschaften. Hellgelb, im ganz frischen Zustand farblos, von starkem Zimmtgeruch und sehr brennendem Geschmack, schwerer als Wasser. Zusammensetzung: $C^{20} H^{11} O^2$.

Durch den Einfluſs der Luft verwandelt es sich, unter gleichzeitiger Bildung von 2 Harzen, in ein anderes, selbst im Geruch sehr ähnliches Oel, welches $C^{18} H^8 O^2$ ist. Dieses letztere Oel erzeugt sich sogleich durch Eintropfen von frischem Zimmtöl in Salpetersäure. Diese bildet damit eine krystallisirende Verbindung, die sich bei der Auflösung in Wasser in Salpetersäure und das zweite Oel zerlegt.

Das Oel $C^{18} H^8 O^2$ verwandelt sich an der Luft, unter Sauerstoffaufnahme, in krystallisirende Zimmtsäure. Mit Salpetersäure bildet es wieder die krystallisirte Verbindung. Mit dieser Säure gekocht, verwandelt es sich zuerst in Zimmtsäure, dann in Bittermandelöl, zuletzt in Benzoësäure.

Zimmtsäure, $\dot{H} + C^{18} H^7 O^3$, entsteht durch allmählige Oxydation des Zimmtöls an der Luft, ist daher in manchem Zimmt enthalten und scheidet sich aus altem Zimmtöl in

Digitized by Google

Krystallen ab. Am vortheilhaftesten erhält man sie aus dem Perubalsam und liquiden Storax. Letzterer wird längere Zeit mit kaustischer Kalilauge gekocht, die Lösung, zur Fällung von Harz, mit Wasser verdünnt, filtrirt und die Zimmtsäure durch Salzsäure gefällt.

Aus Alkohol krystallisirt sie in grofsen, spaltbaren Prismen, ohne Geruch, von schwachem Geschmack, in Wasser wenig löslich, bei 137° schmelzbar, ohne Zersetzung sublimirbar. Sehr ähnlich der Benzoësäure, namentlich bei ihrer Krystallisation aus heifsem Wasser. Mit Salpetersäure erhitzt, wird sie in Bittermandelöl und dann in Benzoësäure verwandelt. Mit Salpetersäure und Schwefelsäure bildet sie gepaarte Säuren, auch in der Zusammensetzung analog der Benzoë-Schwefelsäure und -Salpetersäure.

Der Perubalsam, ein blafsgelbes oder gewöhnlich rothbraunes, dickes Liquidum von vanilleartigem Geruch, wird in Mexico und Peru durch Ausschwälen oder Auskochen mit Wasser, seltener durch freiwilliges Ausfliefsen aus den Zweigen und der Rinde von Myroxylon peruiferum erhalten. Aehnlich der Tolubalsam aus M. toluiferum, ein dickes, zähes, gelbes Liquidum von angenehmem Geruch. Beide sind Verbindungen von Harzen mit ölförmigen Körpern. Wird ihre Lösung in Alkohol mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol vermischt, so scheidet sich Harzkali unlöslich ab, und in der Lösung bleiben zimmtsaures Kali und Cinnameïn, welches letztere bei Zumischung von Wasser gefällt wird.

Das *Cinnameïn*, $C^{54}H^{26}O^{8}$?, ist ölförmig, fast geruchlos, in Wasser untersinkend. Mit Salpetersäure erhitzt, verwandelt es sich in Bittermandelöl. Mit Kalilauge erhitzt, verwandelt es sich in Zimmtsäure und in:

Peruvin, $C^{18}H^{12}O^{2}$, ein angenehm riechendes, auf Wasser schwimmendes flüchtiges Oel.

Der Styrax liquidus, eine dickflüssige, unklare, graue Masse von aromatischem Geruch, wird auf mehreren türkischen Inseln durch heifses Auspressen der Rinde von Styrax officinalis gewonnen.

Styrol, $C^{16}H^{8}$, wird aus diesem Storax erhalten durch

Digitized by Google

Destillation desselben mit Wasser, am besten mit Zusatz von kohlensaurem Natron. Es bildet sich ferner bei der trocknen Destillation des zimmtsauren Kupferoxyds und des Drachenbluts (S. 82).

Farbloses, sehr leicht bewegliches, stark lichtbrechendes Liquidum von aromatischem Geruch, 0,924 spec. Gewicht, in Wasser unlöslich, bei 146° siedend. In einem verschlossenen Gefäfs bis 200° erhitzt, so wie auch partiell schon bei der Destillation, verwandelt es sich, ohne Aenderung seiner quantitativen Zusammensetzung, in *Metastyrol*, eine feste, amorphe, klare, geruch- und geschmacklose Substanz, die bei der Destillation wieder in liquides Styrol zurückgeht. — Mit Brom bildet das Styrol unmittelbar eine krystallinische, eigenthümlich riechende Verbindung $= C^{16} H^{8} Br^{2}$, mit Chlor eine liquide $= C^{16} H^{8} Cl^{2}$.

Styracin, $C^{36} H^{16} O^{3}$, ist in der von der Bereitung des Styrols zurückbleibenden Harzmasse enthalten. Es wird daraus durch Auflösen in siedendem Alkohol krystallisirt erhalten. — Feine, zu farblosen Warzen zusammengruppirte Prismen, ohne Geruch, in Wasser unlöslich, bei 50° schmelzbar. Mit kaustischer Kalilauge erhitzt, theilt es sich in Zimmtsäure, ein Harz und ein überdestillirendes, schweres, zimmtartig riechendes Oel (Styracon).

Römisch-Kümmelöl.

Darstellung. Durch Destillation des Samens von Cuminum Cyminum mit Wasser wird ein unangenehm riechendes, gelbes Oel erhalten, bestehend aus einem flüchtigeren, citronenartig riechenden, dem Cymen $= C^{20} H^{14}$, und einem weniger flüchtigen, dem Cuminol, die durch vorsichtige Destillation bei 200° getrennt werden.

Das *Cuminol*, $C^{20} H^{12} O^{2}$, ist farblos, von starkem Kümmelölgeruch, leichter als Wasser, bei 220° siedend.

Cuminsäure, $\dot{H} + C^{20} H^{11} O^{3}$, eine in farblosen Prismen krystallisirende, bei 92° schmelzbare, leicht sublimirbare, in Wasser fast unlösliche Säure, entsteht aus dem Cuminol, unter Wasserstoff-Entwickelung, wenn man es auf schmelzendes Kalihydrat tropfen läfst. Bei Anwendung des rohen

Digitized by Google

Oels destillirt dabei reines Cymen ab. Auch entsteht sie durch Erhitzen des Oels mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Cumol, $C^{18}H^{12}$, ein dem Benzol ähnliches, dünnes, leichtes, angenehm riechendes, bei 144° siedendes Liquidum, entsteht bei der Destillation von Cuminsäure mit einem Ueberschufs von kaustischer Baryterde.

Nitrocumol, $C^{18}H^{11}O\dddot{N}$, entsteht durch Auflösen von Cumol in heifser Salpetersäure, woraus es durch Zumischung von Wasser in Gestalt eines Oeles abgeschieden wird.

Cumidin, $C^{18}H^{13}N$, eine organische Base, entsteht, unter Abscheidung von Schwefel, wenn Nitrocumol in einer Lösung von Ammonium-Sulfhydrat in Alkohol aufgelöst und destillirt wird.

Farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch, 0,9526 spec. Gewicht, in Wasser wenig löslich, bei 225° siedend. Bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze.

Aehnliche, durch ihren Ursprung, ihre Verwandlungen und Beziehungen zu gewissen Stoffen merkwürdige Oele, das *Bittermandelöl*, *Senföl*, *Spiraeaöl* und *Gaultheriaöl*, sollen an anderen Stellen im Zusammenhang mit jenen Stoffen abgehandelt werden.

Weniger genau untersuchte neutrale Oele, alle characterisirt durch den Geruch der Pflanze oder des Pflanzentheils, woraus sie erhalten werden, alle Gemenge von wenigstens zweierlei Oelen, die meisten merkwürdig durch ihre Anwendungen, sind:

Anisöl, aus dem Samen von Pimpinella Anisum *).
Corianderöl, aus dem Samen von Coriandrum sativum.
Fenchelöl, aus dem Samen von Foeniculum officinale *.
Kümmelöl, aus dem Samen von Carum Carvi.

---

*) Die mit * bezeichneten Oele erstarren schon über 0° krystallinisch durch Absetzung von Stearoptenen, die in der Abtheilung Stearoptene näher beschrieben sind.



Rosenöl, aus den Blumenblättern von Rosa centifolia *.
Chamillenöl, a. d. Blumen v. Matricaria Chamomilla. Tief blau.
Pomeranzenblüthöl, aus den Blüthen von Citrus Aurantium.
Lavendelöl, aus den Blüthen von Lavandula angustifolia.
Rainfarrnöl, aus allen Theilen von Tanacetum vulgare.
Pfeffermünzöl, aus dem Kraut von Mentha piperita *.
Krausemünzöl, aus dem Kraut von Mentha crispa.
Salbeiöl, aus dem Kraut von Salvia officinalis.
Wermuthöl, aus dem Kraut von Artemisia Absinthium.
Rosmarinöl, aus dem Kraut von Rosmarinus officinalis.
Cajeputöl, aus den Blättern von Melaleuca-Arten.
Esdragonöl, aus den Blättern von Artemisia Dracunculus.
Sassafrasöl, aus dem Wurzelholz von Laurus Sassafras.
Calmusöl, aus der Wurzel von Acorus Calamus.
Cascarillöl, aus der Rinde von Croton Eluteria.
Bergamottöl, durch Pressen aus d. Schale einer Citrus-Spielart.

3. Stearoptene.

Campher.

a) Borneocampher, $C^{10}H^{9}O$, wird auf Borneo und Sumatra von Dryobalanops Camphora erhalten. Er findet sich zum Theil in fester krystallinischer Form in den Markhölen der älteren Bäume in Begleitung eines flüchtigen Oels, welches in gröfserer Menge in den jungen Bäumen enthalten ist und nach gemachten Einschnitten ausfliefst. Dieser Campher ist dem folgenden sehr ähnlich, ist aber spröder, riecht zugleich campher- und pfefferartig, schmilzt bei 198° und siedet bei 212°. Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird er in Japancampher verwandelt. Mit wasserfreier Phosphorsäure erwärmt, wird er getheilt in Wasser und ein Oel $= C^{10}H^{8}$, welches sowohl mit dem natürlichen Campheröl als mit dem sauerstofffreien Theil des Valerianaöls identisch ist. Läfst man letzteres mit kaustischer Kalilauge in Berührung und destillirt dann, so wird es in Campher verwandelt.

b) Japancampher, $C^{10}H^{8}O$, wird in Japan und China aus allen Theilen von Laurus Camphora durch Destillation mit Wasser gewonnen. Wird künstlich gebildet

Digitized by Google

durch Erhitzen von Salbei- oder Valerianaöl mit Salpetersäure. — Farblose, durchscheinende zähe Massen von eigenthümlichem Geruch und Geschmack. Krystallisirt leicht in stark lichtbrechenden, glänzenden Krystallen, sowohl bei der Sublimation, als aus der Auflösung in Alkohol. Schwimmt auf Wasser, schmilzt bei +175°, siedet bei +204°. Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, daher das Rotiren kleiner Campherstückchen auf Wasser. Leicht entzündbar. In Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Oelen. Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, zerfällt er in Wasser und ein flüchtiges Oel, welches mit dem Cymen (S. 71) identisch sein soll.

Campholsäure, $\dot{H}+C^{20}H^{17}O^{3}$, entsteht, wenn Campher dampfförmig durch ein Gemenge von Kalk und Kalihydrat getrieben wird. Aus Alkohol in farblosen Prismen krystallisirend, in Wasser unlöslich, bei 80° schmelzbar, sublimirbar.

Camphersäure, $\dot{H}+C^{10}H^{7}O^{3}$, entsteht durch lange Digestion und wiederholte Destillation von Campher mit Salpetersäure. Krystallisirt aus Wasser in dünnen, farblosen Blättchen von schwach saurem Geschmack, ohne Geruch. Schmilzt bei 70° und riecht dabei stechend. In Wasser schwer löslich, leichter löslich in Alkohol. Beim stärkeren Erhitzen zerfällt sie in Wasser und in wasserfreie Säure, die sich in langen glänzenden Prismen sublimirt und erst bei 217° schmilzt.

Campherschwefelsäure, $\dot{H}+C^{9}H^{7}O^{2}\dddot{S}$, entsteht, unter Entwickelung von Kohlenoxydgas, durch Erhitzen von Camphersäure mit concentrirter Schwefelsäure bei 65°. Farblose Prismen von saurem Geschmack, in Wasser leicht löslich, nicht ohne Zersetzung schmelzbar, enthält 2 Atome Krystallwasser. Baryt- und Bleisalz sind in Wasser löslich.

Camphaminsäure, $\dot{H}+(C^{10}H^{7}O^{3}+NH^{2}C^{10}H^{7}O^{2})$, wird erhalten, wenn in eine erhitzte Lösung von wasserfreier Camphersäure in Alkohol Ammoniakgas geleitet und aus dem entstandenen Ammonium-Salz dann die Säure durch Salzsäure abgeschieden wird. Krystallisirt besonders aus Al-

Digitized by Google

kohol in grofsen, durchsichtigen Prismen, in Wasser schwer löslich.

Camphimid, $C^{20}H^{15}NO^{4}$, entsteht durch Erhitzen der Camphaminsäure bis 150° als ein geschmolzener, glasähnlich erstarrender Körper, in stärkerer Hitze sublimirbar, aus Alkohol krystallisirend.

Anisstearopten.

Vorkommen. Aufgelöst im Anisöl, Fenchelöl und Sternanisöl, die daher schon unter +10° krystallinisch erstarren, und woraus es dann durch Pressen zwischen Löschpapier und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol isolirt erhalten wird.

Eigenschaften. Farblose, glänzende Krystallblätter von schwachem Anisgeruch, bei 20° schmelzbar, bei 220° siedend, jedoch unter partieller Zersetzung. Zusammensetzung: $C^{20}H^{12}O^{2}$, isomerisch mit dem liquiden Anisöl.

Anissäure (Dragonsäure), $\dot{H}+C^{16}H^{7}O^{5}$, entsteht durch Erhitzen von Anisstearopten, oder von dem damit isomeren liquiden Esdragonöl mit Salpetersäure. Grofse, farblose Prismen, ohne Geschmack und Geruch, bei 175° schmelzbar, unverändert sublimirbar. In Wasser fast unlöslich, in Alkohol leicht löslich.

Chloranissäure, $\dot{H}+C^{16}H^{6}ClO^{5}$, entsteht durch Einleiten von Chlorgas in geschmolzene Anissäure. Kleine, farblose Prismen, bei 180° schmelzbar und sublimirbar. In Wasser unlöslich, in Alkohol löslich.

Anisol, $C^{14}H^{8}O^{2}$, entsteht durch Destillation von Anissäure mit überschüssigem Baryt. Farbloses, dünnes Liquidum von aromatischem Geruch, in Wasser unlöslich.

Menthastearopten.

Eigenschaften. Aus dem Pfeffermünzöl wie das Anisstearopten abgeschieden, bildet es farblose Prismen von starkem Pfeffermünz-Geruch und -Geschmack, bei 34° schmelzbar, bei 213° siedend. Zusammensetzung: $C^{10}H^{10}O$.

Menthol, $C^{10}H^{9}$, entsteht durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure oder Schwefelsäure auf geschmol-

Digitized by Google

zenes Menthastearopten. Dünnes, farbloses Liquidum von aromatischem Geruch, 0,851 spec. Gewicht, in Wasser unlöslich, bei 163° siedend.

Aehnliche Stearoptene sind enthalten im *Rosenöl*, im *Bergamottöl*, in der Wurzel von *Inula Helenium* und von *Asarum europaeum*.

4. Den flüchtigen Oelen ähnliche Säuren.

Nelkensäure.

Vorkommen und *Darstellung*. In den Gewürznelken, den unentwickelten Blüthen von Caryophyllus aromaticus, woraus durch Destillation mit Wasser ein schweres, flüchtiges Oel erhalten wird, ein Gemenge von Nelkensäure mit einem neutralen C^5H^4-Oel. Durch Destillation mit Kalilauge geht letzteres über, worauf die Nelkensäure aus dem Kalisalz durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden wird. — Sie ist auch in den Früchten von Myrtus Pimenta und in der Rinde von Canella alba enthalten.

Eigenschaften. Farbloses Oel von 1,079 spec. Gewicht und dem starken Geruch und Geschmack der Gewürznelken, in Wasser wenig löslich, siedet bei 243°.

Zusammensetzung: $\dot{H} + C^{24}H^{14}O^4$?

Caryophyllin, $C^{20}H^{16}O^2$, ein krystallisirender, geschmack- und geruchloser, sublimirbarer Körper, wird durch heifsen Alkohol aus den Gewürznelken ausgezogen.

Eugenin, $C^{20}H^{12}O^4$, setzt sich aus dem über Gewürznelken destillirten Wasser in feinen, farb- und geruchlosen Blättchen ab.

Valeriansäure.

Vorkommen. In der Wurzel von Valeriana und Angelica officinalis. Aus der ersteren wird durch Destillation mit Wasser ein flüchtiges Oel erhalten, welches ein Gemenge von Valeriansäure, Valerol und einem C^5H^4-Oel ist.

Eigenschaften und *Bildung* siehe S. 59.

Valerol, $C^{12}H^{10}O^2$, erhalten durch Destillation des obigen Oelgemenges mit Kalilauge und von dem flüchtige-

Digitized by Google

ren C^5H^4-Oel durch längeres Erhitzen bis 160° befreit, ist ein auf Wasser schwimmendes, bei 0° krystallisirendes Oel von anderem Geruch als das rohe Oel. An der Luft verwandelt es sich allmählig partiell in Valeriansäure. Auf geschmolzenes Kalihydrat getropft, verwandelt es sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Bildung von Kohlensäure in Valeriansäure.

Angelicasäure.

Vorkommen. In der Wurzel mehrerer Angelica-Arten, in Begleitung von Essigsäure und Valeriansäure.

Eigenschaften. Farblose Prismen, $=\dot{H}+C^{10}H^7O^3$, von stechend saurem Geschmack und aromatischem Geruch, bei 45° schmelzbar, bei 190° ohne Zersetzung siedend, schon mit Wasser destillirbar. In Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol.

Tonkasäure.

Vorkommen. In den Tonkabohnen, den Früchten von Dipterix odorata, zum Theil in Krystallen abgeschieden, ferner in den Blumen von Trifolium Melilotus und in Asperula odorata. Sie wird daraus durch Alkohol ausgezogen.

Eigenschaften. Farblose, glänzende Prismen, $=C^{18}H^6O^4$, von angenehmem aromatischen Geruch, scharfem, nicht saurem Geschmack, bei 50° schmelzbar, bei 270° unverändert sublimirbar. In Wasser wenig löslich.

Kumarsäure, $\dot{H}+C^{18}H^7O^5$, entsteht durch Kochen der Tonkasäure mit einer starken Kalilauge. Farblose, sehr glänzende Prismen, ohne Geruch, nicht ohne Zersetzung flüchtig, in heifsem Wasser löslich.

Anemonsäure.

Vorkommen. Durch Destillation mehrerer Anemone-Arten mit Wasser geht mit diesem und in ihm aufgelöst ein sehr scharfes, blasenziehendes, nicht näher untersuchtes Oel über, welches sich in dieser Auflösung an der Luft allmählig in auskrystallisirende Anemonsäure verwandelt.

Eigenschaften. Farblose Prismen, $=C^{15}H^6O^6$, ge-

Digitized by Google

schmack- und geruchlos, nicht flüchtig, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich.

X. Harze.

Vorkommen. Sehr verbreitet, in den verschiedensten Pflanzentheilen, meistens in Begleitung von flüchtigen Oelen, aus denen sie entstehen und in denen aufgelöst sie aus zufälligen oder absichtlich gemachten Verletzungen besonders aus Bäumen ausfliefsen.

Eigenschaften. Die rohen Harze sind niemals krystallisirt, sie haben häufig eine getropfte Form, wie Gummi, sind gefärbt, meist gelb oder braun, durchscheinend, spröde, von glänzendem muschligen Bruch, oft schwach riechend und schmeckend. Im reinen Zustande sind sie farblos, geruchlos und geschmacklos, mehrere sind dann krystallisirbar. Sie sind schmelzbar, brennbar, nicht flüchtig, Nichtleiter für Electricität, in Wasser unlöslich. Sie sind löslich in Alkohol, in Aether und flüchtigen Oelen, jedoch sehr verschieden.

Jedes natürlich vorkommende Harz besteht aus mehreren einfachen Harzen, in die es durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln zerlegt werden kann. Man unterscheidet die einzelnen Harze in einem gemengten rohen Harz durch die Bezeichnungen Alpha-, Beta-, Gamma-, etc. Harz.

Die meisten Harze sind schwache Säuren und verbinden sich, ohne Veränderung ihrer Zusammensetzung, mit den Salzbasen.

Die Anzahl der Harze ist sehr grofs. Nur einige der durch ihre technischen oder pharmaceutischen Anwendungen wichtigen sind näher untersucht.

1. *Colophon,* Pinusharz. Der aus den Tannen, Fichten, Lerchen und anderen Pinus-Arten ausfliefsende *Terpenthin* (S. 68) erhärtet an den Bäumen selbst nach und nach zu Harz, theils durch Abdunstung, theils durch Oxydation des Oels. Mit Wasser destillirt, geht das Terpenthinöl über, das Harz bleibt zurück; es ist bekannt unter dem Namen Colophonium.

Das Colophon ist gelblich braun, durchscheinend, spröde, schmelzbar, in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen

Digitized by Google

leicht löslich. Es besteht aus zweierlei Harzen, die aber in dem käuflichen Colophon durch das Schmelzen bereits verändert sind. Im unveränderten Zustand erhält man sie am besten aus dem an den Bäumen eingetrockneten Fichtenharz. Man zieht das gepulverte Harz mit 72procentigem kalten Alkohol aus, welcher das Alphaharz auflöst, das Betaharz zurückläfst.

Alphaharz (Pininsäure). Man fällt es aus der Lösung durch Wasser. Nicht krystallisirbar. Nach dem Schmelzen sieht es wie Colophon aus, ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Terpenthinöl; diese Lösungen reagiren sauer. Es verbindet sich mit Basen. Das Kali-Resinat, erhalten durch Digestion des Harzes mit Kalilauge, ist harzartig, in Kalilauge unlöslich, löslich in Wasser. Säuren fällen daraus wasserhaltiges Harz. Durch wechselseitige Zersetzung fällt man die unlöslichen Resinate.

Betaharz (Sylvinsäure). Man löst den in kaltem Alkohol unlöslichen Rückstand vom Fichtenharz in heifsem Alkohol, filtrirt heifs und läfst erkalten, wobei das Harz krystallisirt. Durch Umkrystallisiren, namentlich aus etwas Schwefelsäure enthaltendem Alkohol, wird es gereinigt.

Farblose, durchsichtige, gewöhnlich sehr dünne Krystalle, geschmacklos, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, sehr wenig löslich in 72procentigem Alkohol. Bei 140° schmelzbar. Geht durch Einflufs der Luft, namentlich in seiner Auflösung, leicht in Alphaharz über, das $= C^{40} H^{29} O^{7}$ ist. Bildet ähnliche Salze wie das Alphaharz und besteht aus:

		Aequiv.
Kohlenstoff	79,77	40
Wasserstoff	9,90	30
Sauerstoff	10,33	4
	100,00.	$C^{40} H^{30} O^{4}$.

Das von Pinus maritima erhaltene Harz (Galipot) besteht fast ganz aus einem farblosen, krystallisirbaren Harz (Pimarsäure), von derselben Zusammensetzung wie das vorhergehende, jedoch in den Eigenschaften davon verschieden. Es verliert leicht seine Krystallisirbarkeit, ohne Aenderung der Zusammensetzung.

Digitized by Google

Colophol, $C^{20}H^{16}$, entsteht unter Abscheidung von Kohle und Wasser durch trockne Destillation des Colophons, so wie auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Terpenthinöl. Farbloses, blau schillerndes Liquidum, von 0,940 spec. Gewicht und eigenthümlichem Geruch.

2. *Copaïvaharz.* Aus mehreren in Brasilien wachsenden Copaïfera-Species wird durch Einschnitte der *Copaïvabalsam* gewonnen, ein dem Terpenthin ähnliches, hellgelbes, klares, dickes Liquidum, welches aus Harz und einem flüchtigen $C^{5}H^{4}$-Oel besteht.

Das durch Destillation mit Wasser vom Oel befreite Harz kann in ausgezeichnet regelmäſsigen, klaren, farblosen Krystallen erhalten werden, wenn man dasselbe, oder auch den Balsam in Alkohol oder in kaustischem Ammoniak löst und freiwillig verdunsten läſst. Es verbindet sich mit Basen. Es besteht aus $C^{40}H^{30}O^{4}$. Indessen scheinen die verschiedenen Balsamsorten etwas verschiedene oder veränderte Harze zu enthalten, daher das Harz aus manchen nicht krystallisirt zu erhalten ist.

3. *Elemiharz*, aus mehreren Amyris-Species in Ost- und Westindien. Gelb, durchscheinend, weich, etwas riechend von flüchtigem Oel. Es enthält ein nicht krystallisirbares und ein nur in siedendem Alkohol lösliches, krystallisirbares Harz. Beide sind $= C^{40}H^{33}O^{4}$. Letzteres wird nur in feinen Krystallnadeln erhalten, und verbindet sich nicht mit Basen, nimmt aber aus der Luft und aus Weingeist Wasser auf und wird amorph. Es ist auch in dem *Anime*- und *Euphorbium-Harz* enthalten.

4. *Betulin*, $C^{40}H^{33}O^{3}$, in der Birkenrinde. Erscheint als eine wollige Vegetation auf der Rinde, wenn sie allmählig erhitzt wird. Am besten zu erhalten durch Auskochen der äuſseren Rinde mit Wasser, Trocknen und Auskochen mit Alkohol, woraus es warzenförmig krystallisirt. Farblos, schmilzt bei $+200^{\circ}$, riecht dabei wie die Rinde, ist in einem Luftstrom sublimirbar.

5. *Lactucon*, $C^{40}H^{32}O^{3}$, im Milchsaft von Lactuca virosa. Feine, farblose Prismen, nach dem Schmelzen amorph erstarrend; sehr ähnlich dem Betulin.

Digitized by Google

6. *Copal,* aus Afrika, Ostindien u. s. w., von verschiedenem Ursprung. Grofse, äufserlich unklare, im Bruche klare, schwach gelbliche oder gelbe Stücke, öfters mit eingeschlossenen Insekten, hart, spröde, schwerer als Wasser. Schmelzbar, aber unter Veränderung. In Alkohol unlöslich, in Aether aufquellend und löslich. In kaustischem Kali löslich. Uebrigens giebt es verschiedene Copalsorten; sie bestehen aus mehreren schwer trennbaren Harzen.

7. *Dammarharz*, von Agathis loranthifolia, einem pinusähnlichen Baum auf den Molukken. Sehr ähnlich dem Copal, jedoch ohne Zersetzung schmelzbar und in heifsem Alkohol löslich.

8. *Mastix*, von Pistacia Lentiscus in Griechenland. Kleine, gelbliche, durchscheinende, rundliche Körner, von schwach aromatischem Geruch und Geschmack. Besteht aus 2 Harzen von verschiedener Löslichkeit in wäfsrigem Alkohol.

9. *Olibanum* (Weihrauch), von einer Boswellia, einem Baum in Abyssinien. Getropfte, rundliche, blafsgelbe, durchscheinende Körner, in Alkohol grofsentheils löslich, schmelzbar unter Zersetzung und Verbreitung eines balsamischen Geruchs.

10. *Sandarac*, von Thuja articulata in der Berberei. Kleine, blafsgelbe, durchscheinende, spröde Körner, leicht schmelzbar, in Alkohol löslich. Besteht aus 3 Harzen.

11. *Gummilack,* entsteht in Folge des Stichs eines Insekts auf den Zweigen gewisser Bäume in Ostindien. Noch an den Zweigen sitzend heifst es im Handel *Stocklack*, davon abgelöst *Körnerlack*, und im gereinigten geschmolzenen Zustand *Schellack*, in welcher Form es dünne, spröde, braune, durchscheinende Stücke bildet. Das Gummilack enthält noch mehrere Bestandtheile vom Insekte herrührend, namentlich Farbstoff und Fett, und besteht, wie es scheint, aus 5 verschiedenen Harzen, worunter ein krystallisirbares.

12. *Benzoë*, aus Styrax Benzoïn, einem Baum auf Sumatra. Grofse, spröde Stücke, die im Bruch aus kleineren weifsen und bräunlichen Stückchen zusammengebacken erscheinen. Riecht angenehm vanilleartig, entwickelt beim

Digitized by Google

Schmelzen Dämpfe von Benzoësäure, deren ganzer Gehalt ungefähr 18 Proc. beträgt. Es besteht aus 3 Harzen.

13. *Guajak*, aus Guajacum officinale, einem Baum in Westindien. Grofse, durchscheinende, spröde Stücke, auswendig blaugrün, im Bruche braun. Sein Pulver wird an der Luft oder durch Chlorwasser grün, seine Auflösung in Alkohol durch salpetrige Säure tief blau.

14. *Jalappenharz*, durch Ausziehen mit Alkohol aus der Wurzel von Convolvulus Jalappa in Mexico. Auswendig graulichbraun, matt, im Bruche gelbbraun, undurchsichtig, schmeckt scharf und bitter. Das reine Harz, welches der Menge nach den Hauptbestandtheil ausmacht, ist farblos, geschmacklos, in Alkohol löslich, in Aether unlöslich.

15. *Drachenblut*, von mehreren Bäumen in Westindien. Kleine, dunkelbraune, undurchsichtige Stücke, in Pulver blutroth, mit rother Farbe in Alkohol löslich. Enthält ein wenig Benzoësäure. Giebt bei der Destillation Styrol.

16. *Bernstein*, ein in Braunkohlenlagern vorkommendes Harz der Vorwelt. Farblos, mehrentheils gelb oder braungelb, durchsichtig oder durchscheinend, hart, öfters Insekten einschliefsend. Schmelzbar, wobei er sich aber zersetzt und die darin enthaltene Bernsteinsäure sich verflüchtigt. Aufser dieser enthält er eine Spur flüchtiges Oel und zwei in Alkohol und Aether lösliche Harze. Seine Hauptmasse besteht aus einer in Alkohol, fetten und flüchtigen Oelen, sowie kaustischen Alkalien, unlöslichen harzartigen Substanz, wahrscheinlich ein verändertes Harz.

17. *Kautschuck*, fliefst nach Einschnitten aus verschiedenen Bäumen in Südamerika als Milchsaft aus, der zu Kautschuck eintrocknet. Der Milchsaft enthält Eiweifs in Auflösung, worin das Harz emulsionsartig suspendirt ist. Beim Erhitzen gerinnt das Eiweifs und die Kautschuckkügelchen kleben damit zu geronnenen Massen zusammen. Reines Kautschuck, wie es im Handel nicht vorkommt, ist farblos und durchsichtig. Seine characteristischste Eigenschaft ist seine Elasticität. Es ist nicht ohne Zersetzung schmelzbar. In Alkohol ist es unlöslich, in Aether, Schwefelkohlenstoff und einigen flüchtigen Oelen löslich. In kau-

Digitized by Google

stischem Kali unlöslich. Es enthält keinen Sauerstoff. Ein ganz ähnlicher Körper ist die *Gutta-Percha* von mehreren Isonandra-Arten auf Madras.

Die Gummiharze, wichtig durch ihre medicinischen Anwendungen, sind im Allgemeinen Gemenge von Harzen mit Gummi und flüchtigem Oel. Sie fliefsen als Milchsäfte oder Emulsionen aus, welche das Gummi aufgelöst, die Oele und Harze nur suspendirt, und aufserdem häufig noch manche andere Stoffe enthalten. Hierher gehören Ammoniacum, Asa foetida, Euphorbium, Galbanum, Gummigutt, Myrrhe, Opium u. a. Ihre nähere Betrachtung ist Gegenstand der Pharmacognosie.

XI. Proteïn-Stoffe.

Man versteht hierunter gewisse, unter einander sehr ähnliche, in allen Pflanzen vorkommende amorphe, stickstoffhaltige Materien. Sie sind die eigentlichen Nahrungsmittel der Thiere, aus ihnen werden die stickstoffhaltigen Grundmaterien des Thierkörpers, *Albumin*, *Fibrin* und *Caseïn*, gebildet, und sie haben mit diesen eine so grofse Aehnlichkeit, dafs sie höchst wahrscheinlich als damit identisch betrachtet werden können. Die Verschiedenheiten in Eigenschaften und Zusammensetzung sind so klein, dafs sie vielleicht nur durch ungleiche Form und ungleiche Verbindungszustände bedingt werden. Ihr Stickstoffgehalt beträgt zwischen 15 und 16 Procent. Sie enthalten alle 1 bis $1\frac{1}{2}$ Procent Schwefel in organischer Verbindung, und bei dem Verbrennen hinterlassen sie eine kleine Menge phosphorsauren Kalk. Ihre wahre Constitution ist noch nicht mit Sicherheit bewiesen. Werden sie mit Hülfe von Wärme in einer mäfsig starken Lauge von kaustischem Kali aufgelöst, so bildet sich Schwefelkalium, und sättigt man die Lösung mit Essigsäure, so schlägt sich die aufgelöste Substanz in Form eines gelatinösen Körpers nieder, der von allen identisch ist und den Namen *Proteïn* erhalten hat.

Das ausgewaschene Proteïn ist gelatinös, graulich, halb durchscheinend, nach dem Trocknen hart, gelblich, ge-

Digitized by Google

schmack- und geruchlos, in Wasser und Alkohol unlöslich, nicht ohne Zersetzung schmelzbar.

Alle Proteïn-Stoffe haben zweierlei Zustände, einen löslichen, in dem sie gewöhnlich natürlich vorkommen, und einen unlöslichen oder coagulirten, in den sie durch den Einfluſs von Wärme oder Säuren übergehen. Im trocknen Zustande bilden sie amorphe weiſse oder gelblichgraue, geschmacklose Massen, leicht löslich in kaustischen Alkalien. In höherer Temperatur werden sie zerstört und liefern die Destillationsproducte der stickstoffhaltigen Thierkörper, besonders kohlensaures Ammoniak. Im feuchten, besonders gemengten Zustande gehen sie in stinkende Fäulniſs über. Von concentrirter Salzsäure werden sie unter Zersetzung mit violettblauer Farbe aufgelöst (siehe das Nähere bei den Thierstoffen).

In allen *Pflanzensäften* und allen *ölreichen Samen* ist ein Albumin enthalten, welches mit dem Thier-Albumin (Eiweiſs) vollkommen identisch ist. Daher haben die Pflanzensäfte die Eigenschaft, beim Erhitzen sich zu trüben oder zu gerinnen, indem sich das aufgelöste Albumin im unlöslichen oder coagulirten Zustand abscheidet. Man erhält es auf diese Weise z. B. aus dem ausgepreſsten Saft der grünen Gemüse, der weiſsen und gelben Rüben. Es scheidet sich dabei meist als ein gefärbtes, gewöhnlich grünliches Gerinnsel ab, gefärbt durch andere mitgefällte Materien, die durch Alkohol und Aether ausgezogen werden können. Aus Kartoffeln erhält man es leicht, wenn man sie in Scheiben schneidet und mit Wasser, dem etwa 2 Proc. Schwefelsäure beigemischt sind, auszieht, indem man wiederholt neue Portionen Kartoffeln mit demselben Wasser behandelt. Nachdem man die so erhaltene Flüssigkeit mit Alkali neutralisirt hat, erhitzt man sie zum Sieden, wobei sich das Albumin in dicken weiſsen Flocken abscheidet.

In den *Getreidearten* ist ein Proteïn-Stoff enthalten, der mit dem Thier-Fibrin (Faserstoff) Aehnlichkeit hat. Man erhält ihn aus dem Mehl, in gröſster Menge aus Waizenmehl, wenn man es mit Wasser zu einem steifen Teig anmacht, diesen in ein leinenes Tuch einbindet und durch

Digitized by Google

längeres Kneten in Wasser Stärke und Albumin vollständig auswäscht. Er bleibt dann als eine gelblichgraue, zähe, zu einer Haut ausziehbare, klebende Masse zurück (Kleber, Gluten). Von kochendem Alkohol wird daraus eine klebende, nach dem Trocknen braune, zähe, ebenfalls stickstoffhaltige Substanz (Glutin), und von Aether ein fettes Oel ausgezogen.

In den *Hülsenfrüchten* und *ölhaltigen Samen* ist ein Proteïn-Stoff, das Legumin, enthalten, der mit dem Thier-Caseïn (Käsestoff) sehr grofse Aehnlichkeit hat. Um ihn darzustellen, weicht man Bohnen, Erbsen oder Linsen in warmem Wasser auf, zerreibt sie zu Brei, verdünnt diesen mit Wasser und siebt die Hülsen ab. In der abgelaufenen Flüssigkeit ist das Caseïn aufgelöst und die Stärke suspendirt enthalten, welche letztere sich in der Ruhe absetzt. Durch Zumischung von ganz wenig Essigsäure wird das Caseïn als eine gallertförmige Masse abgeschieden. Zur Reinigung wird es mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen. Die rohe Auflösung wird schon für sich bald sauer von sich bildender Milchsäure und gerinnt dadurch von selbst. Sie gerinnt nicht beim Sieden, sondern bildet beim Abdampfen, wie die Milch, eine sich fortwährend erneuernde Haut. Der gelöste Zustand scheint nur durch die Gegenwart von einem Alkali bedingt zu sein. Werden *ölhaltige Samen*, z. B. entschälte und gestofsene süfse Mandeln, durch Pressen vom meisten fetten Oel befreit und dann kurze Zeit mit Wasser gekocht, so löst sich, aufser Zucker und Gummi, das meiste Caseïn auf, fällbar durch Essigsäure, und das Albumin bleibt coagulirt zurück und kann durch Aether vom fetten Oel befreit werden. Oder zieht man aus der geprefsten Masse von süfsen Mandeln die letzten Antheile von fettem Oel durch Aether aus und behandelt sie dann mit Wasser, so werden Caseïn und Albumin aufgelöst. Erhitzt man die Lösung zum Sieden, so scheidet sich das Albumin coagulirt aus, und das Caseïn kann nachher oder auch vorher durch Essigsäure gefällt werden. Aufserdem aber ist in den Mandeln noch ein Proteïn-Stoff enthalten, der von jenen verschieden zu sein scheint und durch seine eigenthümliche

Digitized by Google

Wirkungsweise auf Amygdalin und Salicin characterisirt ist (siehe letztere).

In *gekeimter Gerste* ist das *Diastas* enthalten, ein noch wenig bekannter, noch nicht im reinen Zustande dargestellter Stoff, der beim Keimungsprocefs in der Gerste entsteht, merkwürdig durch seine Eigenschaft, in Wasser aufgelöst und bei 70° Temperatur grofse Mengen von Stärke in Traubenzucker zu verwandeln. 1 Th. Diastas verwandelt gegen 1000 Th. Stärke. Ueber 70° wird seine Wirkung vernichtet. — Ist in einem mit lauem Wasser gemachten Auszug von Gerstenmalz (gekeimter und scharf getrockneter Gerste) enthalten, daraus fällbar, nebst Eiweifs und Gummi, durch Alkohol.

XII. Amygdalin.

Vorkommen. In den bitteren Mandeln, in den Blättern und Beeren von Prunus Laurocerasus, in den Blüthen, der Rinde und den Fruchtkernen von Prunus Padus und wahrscheinlich noch in mehreren anderen Amygdalus- und Prunus-Arten.

Darstellung. Durch Pressen vom meisten fetten Oel befreite Bittermandelmasse wird wiederholt mit neuen Mengen Alkohols ausgekocht, die Flüssigkeit jedesmal siedendheifs filtrirt und von den vermischten Auflösungen ungefähr $\frac{7}{8}$ vom Alkohol abdestillirt. Aus dem Rückstande scheidet sich das Amygdalin nach mehrtägigem Stehen an einem kalten Ort in sternförmigen Krystallisationen aus. Durch Maceration mit Aether und nachheriges Umkrystallisiren aus Alkohol wird es vom fetten Oel befreit.

Eigenschaften. Aus Alkohol krystallisirt, bildet es farblose, perlmutterglänzende, feine Krystallschuppen, ohne Geruch, von schwachem bitteren Geschmack. In Wasser leicht löslich, woraus es in gröfseren durchsichtigen Prismen krystallisirt, die 10,57 Proc. oder 6 At. Wasser enthalten. Nicht flüchtig.

Zusammensetzung $= C^{40} H^{27} N O^{22}$.

Amygdalinsäure, $\dot{H} + C^{40} H^{26} O^{24}$. Amygdalin, mit einer Auflösung von Kali- oder Barythydrat gekocht, theilt sich

Digitized by Google

in Ammoniak und Amygdalinsäure, die mit der Basis verbunden bleibt. Nicht krystallisirbare, zerfliefsliche saure Masse.

Bittermandelöl. Wird Amygdalin, in Wasser aufgelöst, mit einer Auflösung von Mandel-Albumin (Emulsin, Synaptas), sei es aus bitteren oder aus süfsen Mandeln, vermischt, so zerfällt es, in Folge einer bis jetzt noch unbekannten Wirkungsweise dieses Albumins, in Zucker, in ein flüchtiges Oel, das Bittermandelöl, und in Cyanwasserstoffsäure, welche letztere in dem Oel aufgelöst bleibt. Coagulirtes Albumin ist ohne Wirkung.

Destillirt man bittere Mandeln oder einen der anderen amygdalinhaltigen Pflanzentheile mit Wasser, so geht dieselbe Verwandlung vor sich, das blausäurehaltige Oel geht mit dem Wasser über, und bleibt darin zum Theil aufgelöst (Aqua amygdalarum amararum und Aqua Laurocerasi); zum gröfsten Theil aber scheidet es sich, darin untersinkend, ab.

Dieses Oel ist farblos, oder, wenn es alt ist, goldgelb; es hat einen angenehmen starken Bittermandel-Geruch, und ist durch seinen Blausäure-Gehalt höchst giftig. Durch Schütteln und Destillation mit einem Gemenge von Eisenchlorür, Kalkhydrat und Wasser kann es davon befreit werden.

Das reine, blausäurefreie Oel ist farblos, stark lichtbrechend, dünnflüssig, von eigenthümlichem bittermandelartigen Geruch und brennendem Geschmack, von 1,043 spec. Gew. und $+180°$ Siedepunkt, brennbar, in 30 Th. Wassers löslich, mit Alkohol und Aether mischbar, nicht giftig.

Zusammensetzung $= C^{14}H^{6}O^{2}$.

Dieses Oel ist durch die grofse Reihe von Verwandlungsproducten, die aus ihm hervorgehen, merkwürdig und zunächst dadurch ausgezeichnet, dafs aus seiner Zusammensetzung 1 Aequivalent Wasserstoff weggenommen und durch 1 Aequivalent von Sauerstoff, Chlor, Schwefel, Cyan etc. substituirt werden kann.

1. An der Luft absorbirt es Sauerstoffgas und verwandelt sich gänzlich in krystallisirte Benzoësäure $= \dot{H} + C^{14}H^{5}O^{3}$.

2. Chlorgas wird davon unter Erhitzung und Entwikkelung von Chlorwasserstoffsäuregas absorbirt. Das gesättigte und von der Säure befreite Product ist ein farb-

Digitized by Google

loser, ölartiger, höchst durchdringend riechender Körper, $= C^{14}H^{5}O^{2}Cl$. Mit Wasser verwandelt er sich in Benzoësäure und Chlorwasserstoffsäure, mit Ammoniak, unter starker Erhitzung, in Salmiak und *Benzamid*, $= C^{14}H^{7}NO^{2}$, einen dem Oxamid analogen, wohl krystallisirbaren Körper, der sich, in Berührung mit Basen oder Säuren, in Benzoësäure und Ammoniak verwandelt.

3. Wird die Chlorverbindung mit Jodkalium, Cyankalium oder Schwefelkalium destillirt, so entstehen flüchtige Verbindungen, worin das Chlor durch Jod, Cyan oder Schwefel substituirt ist, und die sich der Chlorverbindung analog verhalten. Brom wirkt direct wie Chlor.

Dieses Verhalten des Bittermandelöls hatte zur Annahme eines dreifach zusammengesetzten Radicals, des *Benzoyls*, $= C^{14}H^{5}O^{2}$, Veranlassung gegeben. Das Bittermandelöl war seine Wasserstoffverbindung, die Benzoësäure die Benzoylsäure, die Chlorverbindung das Benzoylchlorid etc., wie folgende Aufstellung zeigt:

Benzoyl	$= C^{14}H^{5}O^{2}$
Benzoylwasserstoff	$= C^{14}H^{5}O^{2} + H$
Benzoylsäure	$= C^{14}H^{5}O^{2} + O$
Benzoylchlorid	$= C^{14}H^{5}O^{2} + Cl$
Benzoylcyanid	$= C^{14}H^{5}O^{2} + Cy$
Benzoylsulfid	$= C^{14}H^{5}O^{2} + S$
Benzoylamid	$= C^{14}H^{5}O^{2} + NH^{2}$.

Allein consequenter ist es, in dieser Reihe zweierlei, nach Art der gewöhnlichen organischen Radicale zusammengesetzte, sauerstofffreie Radicale anzunehmen, das *Benzoyl* $= C^{14}H^{5}$, und das *Pikramyl* $= C^{14}H^{6}$.

I. In die *Benzoylreihe* gehören dann:

Benzoyl	—	$C^{14}H^{5}$ nicht darstellbar
Benzoylsäure	—	$C^{14}H^{5}O^{3}$
Benzoyloxyd	—	$C^{14}H^{5}O^{2}$
Benzamid	—	$C^{14}H^{5}O^{2} + NH^{2}$
Stickstoffbenzoyl	—	$C^{14}H^{5}N$
Benzoyl-Acichlorid	—	$2(C^{14}H^{5}O^{3}) + C^{14}H^{5}Cl^{3}$
Benzoyl-Acisulfid	—	$2(C^{14}H^{5}O^{3}) + C^{14}H^{5}S^{3}$
Amygdalin	—	$C^{14}H^{5}Cy + 2C^{12}H^{11}O^{11}$

Digitized by Google

Benzoylchlorid, Benzoylsulfid etc. sind also hiernach Verbindungen der Sauerstoffsäure vom Benzoyl mit der proportionalen Chlor- und Schwefel-Verbindung, ganz ähnlich dem liquiden Chrom-Acichlorid (Th. I. S. 192). Das Amygdalin aber, wenn es wirklich in diese Reihe gehört, wäre eine Verbindung von Benzoylcyanür mit 2 At. Gummi.

Das *Benzoyloxyd* entsteht durch Destillation des benzoësauren Kupferoxyds. Aus Alkohol krystallisirt es in rhombischen Prismen, in Wasser unlöslich, bei 70° schmelzbar. Mit Kalihydrat geschmolzen, verwandelt es sich unter Wasserstoff-Entwickelung in benzoësaures Kali.

Das *Stickstoffbenzoyl* entsteht bei langsamer Destillation des benzoësauren Ammoniumoxyds. In Wasser untersinkendes, wie Bittermandelöl riechendes Oel, von 191° Siedepunkt.

II. In die *Pikramylreihe* gehören:

Pikramyl — $C^{14}H^{6}$
Pikramyloxyd — $C^{14}H^{6}O^{2}$
Schwefelpikramyl — $C^{14}H^{6}S^{2}$
Stickstoffpikramyl — $3C^{14}H^{6}+2N$
Chlorpikramyl — $C^{14}H^{6}Cl$
Amygdalin — $C^{14}H^{6}O^{2}+C^{2}NH+2C^{12}H^{10}O^{10}$

1. *Pikramyl*, $C^{14}H^{6}$, entsteht, unter gleichzeitiger Bildung anderer Producte, durch Destillation des Schwefelpikramyls. Farb- und geruchlose rhombische Tafeln, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, ohne Zersetzung schmelzbar und flüchtig. Mit Chromsäurelösung erhitzt, verwandelt es sich in Bittermandelöl.

2. *Pikramyloxyd*, $C^{14}H^{6}O^{2}$, ist das Bittermandelöl.

Die *Mandelsäure*, $\dot{H}+C^{16}H^{7}O^{5}$, eine mit Bittermandelöl gepaarte Ameisensäure $=(C^{2}HO^{3}+C^{14}H^{6}O^{2})$, entsteht, wenn eine Auflösung von blausäurehaltigem Bittermandelöl in Wasser mit Salzsäure vermischt und gelinde abgedampft wird, wobei sich aus der Blausäure Ammoniak und Ameisensäure bilden, von denen sich ersteres mit Salzsäure, letztere mit Bittermandelöl vereinigt. Durch Aether wird die Mandelsäure aus dem Salmiak ausgezogen. Sie ist krystallisirbar, leicht löslich, stark sauer. In Auflösung mit

Digitized by Google

Mangansuperoxyd erhitzt, wird sie in Wasser, Kohlensäure und Bittermandelöl verwandelt.

Die *Amygdalinsäure* (S. 86) kann als eine gepaarte Verbindung von 1 Aeq. Ameisensäure, 1 Aeq. Bittermandelöl und 2 Aeq. Zucker betrachtet werden.

Das *Amygdalin* wäre in dieser Reihe eine Verbindung von 1 Aeq. Bittermandelöl, 1 Aeq. Cyanwasserstoffsäure und 2 Aeq. Zucker.

3. *Schwefelpikramyl*, $C^{14}H^{6}S^{2}$, entsteht und scheidet sich aus, wenn eine warme Auflösung von Bittermandelöl in Alkohol mit Schwefelammonium vermischt wird. Weifses, amorphes Pulver, ohne Geruch, unlöslich in Wasser und Alkohol, bei 90° schmelzbar.

4. *Stickstoffpikramyl*, $3C^{14}H^{6}+2N$, entsteht durch lange dauernde Einwirkung von liquidem Ammoniak auf Bittermandelöl. Farb-, geruch- und geschmacklose Octaëder, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich, bei 110° schmelzbar. Es ist besonders merkwürdig als Material zur Erzeugung von zwei organischen Basen, des Pikramins und des Lophins.

Das *Pikramin*, $C^{42}H^{18}N^{2}$, isomerisch mit dem Stickstoffpikramyl, entsteht aus diesem durch Erhitzen mit kaustischer Kalilauge, wobei es, ohne sich aufzulösen, in harzähnlich geschmolzenes Pikramin verwandelt wird. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen, bei 100° schmelzbar. Bildet mit Säuren schwerlösliche, krystallisirende Salze.

Das *Lophin*, $C^{46}H^{17}N^{2}$, entsteht, unter gleichzeitiger Bildung anderer Producte, durch Destillation des Stickstoffpikramyls. Von ersteren durch Behandeln mit Aether und Auflösen in einer heifsen Lösung von Kalihydrat in Alkohol befreit, krystallisirt es in farblosen feinen Prismen, in Wasser unlöslich, bei 260° schmelzbar, unverändert destillirbar. Seine Salze sind in Wasser kaum löslich, aus Alkohol krystallisirbar.

5. *Chlorpikramyl*, $C^{14}H^{6}Cl$, entsteht durch unmittelbare Einwirkung von Chlorgas auf geschmolzenes Pikramyl, wobei jedoch leicht andere secundäre Producte gebildet werden. Kleine, farblose Prismen, sublimirbar, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich.

Digitized by Google

Aufser den hier angeführten können noch viele andere Körper aus dem Bittermandelöl hervorgebracht werden. Zu den merkwürdigeren und näher untersuchten gehören noch folgende:

Benzoïn, $C^{28}H^{12}O^{4}$, isomerisch mit Bittermandelöl, entsteht aus dem blausäurehaltigen Oel, wenn dasselbe mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in Alkohol, oder aus dem blausäurefreien, wenn dieses mit einer Lösung von Cyankalium in Alkohol vermischt wird, wobei es sich krystallinisch ausscheidet. Farb- und geruchlose Prismen, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, bei 120° schmelzbar.

Benzil, $C^{28}H^{10}O^{4}$, isomerisch mit Benzoyloxyd, entsteht aus dem Benzoïn, wenn dieses in Chlorgas geschmolzen wird. Krystallisirt aus Alkohol oder Aether in grofsen Prismen, ist geschmack- und geruchlos, in Wasser unlöslich, bei 90° schmelzbar.

Benzilsäure, $\dot{H}+C^{28}H^{11}O^{5}$, entsteht aus dem Benzil, wenn dieses in einer concentrirten Lösung von Kali in Alkohol aufgelöst und die anfangs violette Lösung bis zum Sieden erhitzt wird. Nach Uebersättigung mit Salzsäure scheidet sich die Benzilsäure in langen, glänzenden Prismen ab. Sie schmilzt bei 120°, ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem leicht löslich. In Schwefelsäure mit tief carminrother Farbe löslich.

Stilbilsäure, $\dot{H}+C^{28}H^{11}O^{4}$, entsteht aus dem Bittermandelöl, wenn man in dasselbe feuchtes Chlorgas oder auch den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure leitet. Farblose Prismen, leicht schmelzbar und sublimirbar, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich.

Benzimid, $C^{28}H^{11}NO^{4}$, bildet sich von selbst im rohen Bittermandelöl und besonders im Bittermandelwasser, woraus es sich theils in feinen krystallinischen Flocken, theils als eine gelbliche, harzähnliche Masse, gemengt mit Oel und Benzoïn, abscheidet. Es krystallisirt in sehr feinen, farblosen Prismen, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich, schmilzt bei 167° und ist sublimirbar. In rauchender Schwefelsäure mit dunkelblauer

Digitized by Google

Farbe löslich. Mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol verwandelt es sich in Benzoësäure und Ammoniak.

XIII. Die schwefelhaltigen Oele.

In gewissen Pflanzen, namentlich in den Cruciferen, sind schwefelhaltige organische Körper enthalten, die für sich kaum gekannt sind, die sich aber ähnlich wie das Amygdalin verhalten und durch den Einflufs der in denselben Pflanzen enthaltenen Proteïnkörper in andere Producte verwandelt werden. Diese bestehen hauptsächlich aus flüchtigen Oelen, die bei der Destillation solcher Pflanzen oder ihrer Theile mit Wasser mit diesem übergehen und durch ihren starken, reizenden Geruch, ihre blasenziehende Wirkung und durch einen Gehalt an Schwefel ausgezeichnet sind. Die merkwürdigsten und genau untersuchten Oele dieser Art sind das Knoblauchöl und das Senföl.

1. Knoblauchöl.

Durch Destillation des Knoblauchs (der Zwiebeln von Allium sativum) mit Wasser wird ein schweres, gelbes, widerwärtig riechendes Oel erhalten *), welches ein durch die lange Destillation und die Luft verändertes, gemengtes Product ist, aber als Hauptbestandtheil ein sauerstofffreies, schwefelhaltiges Oel enthält, das als die Schwefelverbindung des Radicals *Allyl*, $C^6 H^5$, betrachtet werden kann.

Schwefelallyl, $C^6 H^5 S$, oder das reine Knoblauchöl, ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Liquidum, von starkem Knoblauchgeruch, flüchtig, leichter als Wasser. Zusammensetzung:

	Aequiv.	Procente.
Kohlenstoff	— 6 —	63,14
Wasserstoff	— 5 —	8,74
Schwefel	— 1 —	28,12

Allyloxyd, $C^6 H^5 O$, macht einen Gemengtheil des rohen Knoblauchöls aus. Wird dieses zu einer warmen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Alkohol getropft, so

*) 100 Pfund Knoblauch geben nur 3 bis 4 Unzen Oel.

Digitized by Google

bildet sich Schwefelsilber und eine in farblosen Blättern krystallisirende Verbindung $= C^6 H^5 O + \dot{A}g \ddot{N}$, aus der sich bei der Auflösung in Ammoniak das Allyloxyd abscheidet. Farbloses, stark riechendes, an der Luft sehr rasch veränderliches Liquidum.

2. Senföl.

Wird schwarzer Senfsamen (von Sinapis nigra) mit Wasser digerirt und dann destillirt, so entsteht aus der darin enthaltenen stickstoff- und schwefelhaltigen *Myronsäure*, die darin an Kali gebunden zu sein scheint, aber noch wenig bekannt ist, das *flüchtige Senföl*, welches mit dem Wasser überdestillirt.

Das reine Senföl ist farblos, von äufserst heftigem Geruch, auf der Haut rasch Blasen ziehend, von 1,010 spec. Gewicht, 148° Siedepunkt, und verbrennt mit dem Geruch nach schwefliger Säure. Es besteht aus:

		Aequiv.		Procente.
Kohlenstoff	—	8	—	48,47
Wasserstoff	—	5	—	5,03
Stickstoff	—	1	—	14,12
Schwefel	—	2	—	32,38

Diefs ist die Zusammensetzung des *Rhodan-Allyls* $= C^6 H^5 + C^2 N S^2$, als welches das Senföl betrachtet werden kann, und als welches es sich auch im Wesentlichen verhält. Denn wird es bis über seinen Siedepunkt mit Schwefelkalium erhitzt, so wird es, unter Bildung von Rhodankalium, in Knoblauchöl (Schwefelallyl) verwandelt, und destillirt man Knoblauchöl über Rhodankalium, so bekommt man Senföl und Schwefelkalium. Erhitzt man aber Senföl längere Zeit bis 120° mit einem Gemenge von Kalk und Natron, so verwandelt es sich in Allyloxyd unter Bildung von Rhodannatrium.

Rhodallin, $C^8 H^8 N^2 S^2$, eine schwefelhaltige organische Base, entsteht aus der Vereinigung von Senföl mit Ammoniak. Senföl, längere Zeit mit kaustischem Ammoniak in Berührung gelassen, verwandelt sich in krystallisirtes Rhodallin. Farblose Prismen, ohne Geruch, von bitterem Ge-

Digitized by Google

schmack, in Wasser schwer löslich, löslich in Alkohol, bei 70° schmelzbar.

Sinammin, $C^8H^6N^2$, eine organische Base, entsteht aus dem Rhodallin, unter Bildung von Wasser und Schwefelmetall, wenn man Rhodallin mit Wasser und Quecksilberoxyd oder Bleioxydhydrat zusammenreibt. Krystallisirt, aber erst nach langer Zeit, in farb- und geruchlosen Prismen, von bitterem Geschmack, in Wasser leicht löslich, stark alkalisch, treibt aus den Ammoniumsalzen Ammoniak aus, fällt die Kupfer- und Bleisalze.

Sinapolin, $C^{14}H^{12}N^2O^2$, organische Base, entsteht aus dem Senföl, unter Bildung von Kohlensäure und Schwefelmetall, wenn es mit Wasser und einem basischen Oxyd, z. B. Bleioxyd, digerirt wird. Krystallisirt in glänzenden Blättern, schon in Wasser schmelzbar, in kaltem schwer löslich, alkalisch.

Weifser Senfsamen giebt bei der Destillation mit Wasser kein Oel, enthält aber einen in feinen Blättchen krystallisirenden, stickstoff- und schwefelhaltigen Körper, das *Sinapin*, welches noch nicht genau untersucht ist, welches aber mit einem sehr scharfen Stoff im Zusammenhang zu stehen scheint, der sich aus diesem Senf bei dem Zerreiben mit Wasser erzeugt.

XIV. Salicin.

Vorkommen. In der Rinde und den Blättern der meisten Weiden (Salix-Arten) und einiger Pappel-Arten.

Darstellung. Die zerschnittene Rinde wird mit Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit concentrirt und bis zur Entfärbung mit Bleiglätte gekocht, wodurch Gummi, Gerbsäure etc. abgeschieden werden. Das aufgelöste, mit Salicin verbundene Bleioxyd wird anfänglich mit Schwefelsäure, zuletzt mit Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelbarium ausgefällt, und die vom Niederschlag abfiltrirte Salicinlösung bis zur Krystallisation verdunstet.

Eigenschaften. Kleine farblose, glänzende Prismen oder Blättchen, von bitterem Geschmack, bei 120° schmelzbar,

Digitized by Google

in Wasser und Alkohol löslich. In Schwefelsäure mit purpurrother Farbe löslich.

Zusammensetzung: $C^{26}H^{18}O^{14}$.

Aus dem Salicin können folgende Verwandlungsproducte hervorgebracht werden:

1. *Saligenin*, $C^{14}H^{8}O^{4}$. Wird Salicin mit einer Auflösung des in den Mandeln enthaltenen Proteïnkörpers digerirt, so theilt es sich, ganz gemäfs seiner Zusammensetzung, in Zucker und in Saligenin, welches letztere aus dem abgedampften Gemenge durch Aether ausgezogen wird. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden, rhombischen Tafeln, in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich, schmelzbar. Mit Eisenchlorid färbt sich seine Lösung tief blau.

2. *Saliretin*, $C^{14}H^{6}O^{2}$, isomerisch mit Bittermandelöl, entsteht aus dem Saligenin, wenn dessen Lösung mit Schwefelsäure oder Salzsäure erhitzt wird, und scheidet sich in Gestalt einer harzähnlichen Masse ab. Auf dieselbe Weise entsteht es unmittelbar aus Salicin, unter gleichzeitiger Bildung von Zucker. Amorphe, leicht gelb werdende Masse, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol.

3. *Spirige Säure*, salicylige S., $\dot{H}+C^{14}H^{5}O^{3}$, isomerisch mit Benzoësäure, findet sich natürlich in den Blumen der Spiraea ulmaria und macht den Hauptbestandtheil des durch Destillation daraus gewonnenen flüchtigen Oels aus. Sie entsteht aus dem Saligenin, wenn es mit Platinschwarz gemengt und befeuchtet der Luft ausgesetzt, oder wenn es in Auflösung mit Chromsäure oder zweifach-chromsaurem Kali erhitzt wird. Am zweckmäfsigsten erhält man sie aus dem Salicin, unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure, Ameisensäure und Wasser, durch Destillation desselben mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure *), wobei sie in Gestalt eines Oeles und zum Theil in Wasser aufgelöst übergeht.

Blafsgelbes Oel, von eigenthümlichem, starkem Geruch und brennendem Geschmack, von 1,173 spec. Gewicht und

*) 3 Th. Salicin, 3 chroms. Kali, 4½ Schwefelsäure, 36 Wasser.

Digitized by Google

196° Siedepunkt. In Wasser wenig löslich, mit Alkohol mischbar. Ihre Salze sind gelb, geruchlos. Mit Eisenchlorid färbt sich ihre Lösung tief violett.

4. *Chlorspirige Säure*, $\dot{H}+C^{14}H^{4}ClO^{3}$, entsteht durch Einwirkung von Chlorgas auf spirige Säure. Krystallisirt in farblosen Tafeln, von sehr eigenthümlichem Geruch, schmelzbar, sublimirbar, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich. Bildet ohne Zersetzung mit Basen Salze.

5. *Spirimid*, $C^{42}H^{18}N^{2}O^{6}$. Bei Vermischung einer Lösung von spiriger Säure in Alkohol mit überschüssigem kaustischen Ammoniak scheidet sich zuerst Ammoniumsalz ab, welches sich aber bald wieder auflöst und kurz darauf, in Spirimid verwandelt, in grofsen gelben Prismen herauskrystallisirt. Unlöslich in Wasser, in Alkohol schwer löslich.

6. *Spirsäure*, Salicylsäure, $\dot{H}+C^{14}H^{5}O^{5}$, kommt natürlich vor in der Gaultheria procumbens; das daraus gewonnene ätherische Oel besteht im Wesentlichen aus spirsaurem Methyloxyd *). Sie bildet sich, zugleich mit Benzoyloxyd (S. 89), bei der Destillation des benzoësauren Kupferoxyds. Aus der spirigen Säure wird sie hervorgebracht, wenn man das spirigsaure Kali vorsichtig mit Kalihydrat zusammenschmilzt, wobei es sich, unter Wasserstoffgas-Entwickelung, in spirsaures Kali verwandelt. Auf dieselbe Weise bildet sie sich aus der Tonkasäure. Wird die Lösung des Salzes in Wasser heifs mit Salzsäure vermischt, so scheidet sich beim Erkalten die Spirsäure in Krystallen aus. Farb- und geruchlose Prismen, bei 158° schmelzbar, sublimirbar, überhaupt sehr ähnlich der Benzoësäure. Mit Eisenchlorid wird sie blau. Mit einer Lösung von Ammoniak in Alkohol bildet sie ein krystallisirendes *Spiramid*. $C^{14}H^{7}NO^{4}$. Durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf Spirsäure entstehen daraus die krystallisirbaren Chlor- oder Brom-Spirsäuren, worin, je nach der Menge des einwirkenden Salzbilders, 1, 2 oder 3 Aequiv. Wasserstoff durch Chloräquivalente ersetzt sind.

7. *Phanolsäure*, Carbolsäure, $\dot{H}+C^{12}H^{5}O$, entsteht,

---

*) Siehe weiter unten.

Digitized by Google

unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure, durch Destillation der Spirsäure oder spirsauren Salze mit einem Ueberschufs von Alkali. Sie ist ferner in dem flüchtigen Oel von der Destillation der Steinkohlen enthalten, woraus sie, durch Behandlung desselben mit einem Alkali, am zweckmäfsigsten dargestellt wird. — Grofse, farblose Prismen, schon bei 34° schmelzbar und erst bei 15° erstarrend, von castoreumähnlichem Geruch und brennendem Geschmack, sehr giftig. Spec. Gewicht =1,065, Siedepunkt =187°. In 20 Th. Wassers löslich; zieht rasch Feuchtigkeit an und bleibt dann ölförmig. Mit Wasser als Oel überdestillirend. Mit Eisenchlorid wird ihre Lösung violett.

Durch Chlor wird sie, je nach der Einwirkungsweise, in zweierlei chlorhaltige Säuren verwandelt, in ***Bichlorphanolsäure,*** $\dot{H} + C^{12} H^{3} Cl^{2} O$, eine ölförmige Substanz von äufserst unangenehmem und haftendem Geruch, oder in ***Trichlorphanolsäure,*** $\dot{H} + C^{12} H^{2} Cl^{3} O$, die in feinen, schmelzbaren Prismen krystallisirt und eben so unangenehm riecht.

Mit Salpetersäure bildet sie, unter heftiger Erhitzung, die ***Phanolsalpetersäure,*** $\dot{H} + C^{12} H^{3} O^{3} \overset{\cdots}{N}^{2}$; blafsgelbe Prismen, ohne Geruch, von bitterem Geschmack, sehr schwer löslich, bei 104° schmelzbar, beim raschen Erhitzen mit rothem Feuer explodirend.

Ein Körper von ähnlicher Constitution wie das Salicin, aber noch nicht so genau untersucht, ist das ***Phloridzin,*** in der frischen Wurzelrinde der Aepfel-, Birn-, Kirsch- und Pflaumenbäume enthalten, und daraus durch Auskochen mit Weingeist ausziehbar. Es krystallisirt in feinen, farblosen Prismen, schmeckt bitter, ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heifsem sehr leicht löslich, und wird durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt in Zucker und in einen, in kleinen Blättchen krystallisirenden Körper, das ***Phloretin.***

XV. Indigo.

Vorkommen. In den verschiedenen Indigofera-Arten, in Nerium tinctorium, Isatis tinctoria, Polygonum tincto-

Digitized by Google

rium etc. Seine Gewinnung geschieht hauptsächlich in Ostindien und Südamerika. Die in Blüthe stehenden abgeschnittenen Pflanzen werden mit Wasser ausgezogen, welches einen in diesen Pflanzen enthaltenen, an Basen gebundenen, farblosen Körper auszieht, aus dem sich der Indigo durch den Einflufs der Luft erst bildet und als blaues Pulver absetzt.

Im Handel kommt der Indigo in dunkelblauen Stücken vor, die um so leichter sind und um so mehr durch Reiben einen kupferrothen Glanz annehmen, je reiner die Indigosorte ist. Selbst der beste Indigo enthält verschiedene fremde Stoffe in bedeutender Menge beigemengt, die grofsentheils, jedoch nicht vollständig, durch auf einander folgende Auskochung mit verdünnter Schwefelsäure, Kalilauge, Wasser und Alkohol ausgezogen werden können.

Darstellung des reinen Indigo's. Fein geriebener Indigo wird mit Kalkhydrat und schwefelsaurem Eisenoxydul vermischt, das Gemenge in eine verschliefsbare Flasche geschüttet, diese mit siedendheifsem Wasser ganz angefüllt und luftdicht verschlossen *). Hierbei nimmt das eigentliche Indigblau durch die Wirkung des Eisenoxydulhydrats, welches zu Oxydhydrat wird, Wasserstoff auf und verwandelt sich in farblosen Indigo, welcher sich in Verbindung mit Kalkerde auflöst. Nachdem die Verwandlung vollendet ist und diese Lösung mit tief gelber Farbe sich klar abgeschieden hat, läfst man sie vermittelst eines Hebers in ein, sehr verdünnte Salzsäure enthaltendes Gefäfs fliefsen, wobei sich durch den Luftzutritt der Indigo regenerirt und nach starkem Schütteln mit Luft als tief blaues Pulver abscheidet, welches abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wird.

Eigenschaften. Tief blau mit einem Stich in's Purpurfarbene, wird durch Druck tief kupferroth, halb metallglänzend. Geschmacklos, geruchlos, in Wasser, Alkohol, verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure und Alkalien ganz unlöslich. Bis zu ungefähr 300° erhitzt, verflüchtigt er sich als schön purpurrothes Gas, welches sich zu glänzenden, tief

*) 3 Theile Indigo, das Hydrat von 6 Kalk, 4 Eisenvitriol und ungefähr 450 Wasser.


Digitized by Google

kupferfarbenen Prismen condensirt, — eine Eigenschaft, die ebenfalls zur Darstellung von reinem Indigo benutzt werden kann, wobei jedoch leicht ein Theil zersetzt und verkohlt wird.

Zusammensetzung: $C^{16}H^{5}NO^{2}$.

Indigschwefelsäure. Der Indigo bildet mit der Schwefelsäure mehrere gepaarte Säuren, die mit Basen blaue Salze geben. Diese Verbindungen entstehen durch Auflösung von Indigo in rauchender Schwefelsäure, oder indem man Indigo mit wasserfreier Schwefelsäure in Berührung bringt, womit er eine tief purpurfarbene Masse bildet, die sich mit intensiv blauer Farbe in Wasser löst. Reine Wolle oder Kohle in die verdünnte Lösung dieser blauen Säuren gelegt, schlagen dieselben auf sich nieder, so dafs in der Flüssigkeit nur die freie überschüssige Schwefelsäure bleibt. Aus der blau gefärbten Wolle können sie nicht durch Wasser, wohl aber durch kohlensaures Ammoniak ausgezogen werden.

Aus dem Indigo kann eine aufserordentlich grofse Reihe von Verwandlungsproducten hervorgebracht werden, von denen in dem Folgenden nur einige der merkwürdigsten und genau untersuchten angeführt und mit den vorläufig gegebenen empirischen Namen bezeichnet sind.

1. Farbloser Indigo.

Diefs ist der Körper, der, an Alkali gebunden, in den Pflanzen enthalten ist, woraus der Indigo bereitet wird. Er wird aus Indigo hervorgebracht, indem man diesen, bei Gegenwart einer Base, mit Wasserstoff im Ausscheidungszustand in Berührung bringt. Er ist in der obigen, durch Kalk und Vitriol bereiteten Auflösung (Indigküpe der Färber) enthalten, und kann noch durch verschiedene andere, leicht oxydirbare, selbst auch organische Stoffe, jedoch stets nur bei Gegenwart von Alkali, gebildet werden. So entsteht er z. B. sehr leicht, wenn man fein geriebenen Indigo mit einer Lösung von Traubenzucker in kaustischer Kalilauge in Berührung bringt.

Der farblose Indigo wird isolirt erhalten, wenn man

Digitized by Google

eine solche Auflösung vermittelst eines Hebers unmittelbar, ohne dafs sie mit Luft in Berührung kommen kann, in ausgekochte, luftfreie, sehr verdünnte Schwefelsäure fliefsen läfst, wobei er in weifsen, schimmernden Flocken ausgeschieden wird. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit lange gekochtem Wasser wird er im leeren Raum oder in einem Strom von Wasserstoffgas getrocknet. — Weifses, fein krystallinisches Pulver, geschmack- und geruchlos, in Wasser unlöslich. An der Luft, namentlich im feuchten Zustand oder in lufthaltigem Wasser, wird er bald wieder blau, und beim Erwärmen verwandelt er sich augenblicklich in purpurblauen Indigo. Er ist eine schwache Säure und wird von Alkalien mit gelber Farbe leicht aufgelöst. Diese Lösungen, so wie auch seine, durch wechselseitige Zersetzung gebildeten unlöslichen Salze sind höchst unbeständig, nehmen an der Luft rasch Sauerstoff auf und setzen blauen Indigo ab.

Zusammensetzung: $C^{16}H^{6}NO^{2}$. Er verhält sich also zum Indigo wie die Hydrochinone zum Chinon.

2. Isatin.

Das *Isatin*, $C^{16}H^{5}NO^{4}$, entsteht, wenn Indigo mit verdünnter Chromsäure oder Salpetersäure oxydirt wird. Fein geriebener Indigo wird mit Wasser zum Sieden erhitzt und ganz allmählig Salpetersäure zugetropft, bis alles Blau verschwunden ist. Durch wiederholtes Auskochen der Masse mit Wasser wird das gebildete Isatin aufgelöst, welches nach dem Erkalten allmählig auskrystallisirt und durch Auflösen in heifsem Kali, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren gereinigt wird.

Gelbrothe Prismen von starkem Glanz, in Wasser und Alkohol mit braunrother Farbe löslich, theilweise unverändert sublimirbar.

Isatinsäure, $\dot{H}+C^{16}H^{6}NO^{5}$. Isatin wird von concentrirter Kalilauge mit dunkel purpurrother Farbe aufgelöst und durch Salzsäure unverändert wieder gefällt. Wird aber die Lösung erhitzt, so wird sie gelb und enthält nun isatinsaures Kali. Die isolirte Säure ist ein weifses, kry-

Digitized by Google

stallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver. Wird ihre Lösung erhitzt, so verwandelt sie sich wieder in Isatin, welches auskrystallisirt.

Isatyd, $C^{16}H^{6}NO^{4}$, entsteht, indem man dem Isatin Wasserstoff zufügt, dadurch, dafs man seine warm gesättigte Alkohollösung in einer verschlossenen Flasche mit Ammonium-Sulfhydrat vermischt hinstellt, wobei es sich allmählig in Krystallschuppen ausscheidet. — Farblose, fein krystallinische, geruch- und geschmacklose Substanz, in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig löslich.

Sulfisatin, $C^{16}H^{6}NO^{2}S^{2}$. Wird in eine Alkohollösung von Isatin Schwefelwasserstoff geleitet, so scheidet sich ein Gemenge von Schwefel und Isatyd aus, und die Lösung enthält das Sulfisatin, welches sich ausscheidet, wenn die Lösung in Wasser getropft wird. — Graugelb, pulverförmig, geschmack- und geruchlos, schon in heifsem Wasser erweichend, in Alkohol löslich, nicht krystallisirbar.

Indin, $C^{32}H^{12}N^{2}O^{4}$, isomerisch mit farblosem Indigo, bildet sich, wenn Sulfisatin mit einer allmählig zugemischten Lösung von Kalihydrat und Alkohol zusammengerieben, und die Masse, wenn sie rosenroth geworden ist, mit Wasser ausgewaschen wird. — Schön rosenrothes Pulver, in Wasser unlöslich, in Alkohol kaum löslich. Unter Zersetzung schmelzend.

Indyd, $C^{32}H^{13}N^{2}O^{5}$, entsteht, wenn Indin, Sulfisatin oder Isatyd in warmer Kalilauge aufgelöst werden, wobei es auskrystallisirt. Blafsgelbe, durchsichtige Prismen, in Wasser unlöslich. Beim Erhitzen verwandelt es sich, unter Bildung von Wasser, in Indin.

Isatin und Ammoniak. Durch wechselseitige Einwirkung beider Körper entsteht eine ganze Reihe von neuen, zum Theil schön krystallisirenden, gelb gefärbten Producten, deren Zusammensetzung zeigt, dafs sie aus dem Isatin durch den Hinzutritt der Elemente von Ammoniak und die Ausscheidung der Elemente von Wasser entstanden sind.

Chlorisatin, $C^{16}H^{4}NO^{4}Cl$, entsteht durch Einwirkung von Chlorgas auf eine siedendheifse Auflösung von Isatin in Wasser, wobei es sich als ein gelber, flockiger

Digitized by Google

Niederschlag ausscheidet. Ferner, unter gleichzeitiger Bildung anderer secundärer Producte, durch Einleitung von Chlosgas in mit Wasser vermischten reinen Indigo. Aus dem so entstandenen rothgelben rohen Product wird das Chlorisatin mit siedendem Wasser ausgezogen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol von dem zugleich entstandenen ***Bichlorisatin***, $C^{16}H^{3}NO^{4}Cl^{2}$, getrennt. Ganz gleich verhält sich das Isatin zu ***Brom***.

Orangegelbe, durchsichtige, 4seitige Prismen, von bitterem Geschmack, geruchlos, in kaltem Wasser kaum löslich, löslich in Alkohol, partiell sublimirbar. Ganz ähnlich ist das Bichlorisatin.

Chlorisatinsäure, besteht nur in Verbindung mit Basen und bildet sich als Kalisalz, $K + C^{16}H^{5}O^{5}Cl$, wenn Chlorisatin in Kali gelöst und die rothe Lösung erhitzt wird, bis sie gelb geworden ist. Das Salz scheidet sich in hellgelben, glänzenden Blättchen ab. Wird die Säure darin durch andere Säuren abgeschieden, so zerfällt sie in Chlorisatin und Wasser. Das ***Bleisalz***, durch wechselseitige Zersetzung gebildet, fällt als gelber, flockiger Niederschlag, der nach kurzer Zeit prachtvoll scharlachroth wird. Das ***Kupfersalz***, zuerst ein gelbbrauner Niederschlag, wird gleich nachher blutroth, krystallinisch.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf die beiden Chlorisatine entsteht wieder eine neue Reihe von chlorhaltigen Verbindungen.

3. Anthranilsäure.

Bildung. Sie entsteht, wenn Indigo in einer 150° heifsen concentrirten Kalilauge aufgelöst und der gelbrothen Lösung allmählig fein geriebener Braunstein zugemischt wird *). Die Masse wird dann in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt, der von einem Nebenproduct herrührende gelbbraune Niederschlag abfiltrirt, die Lösung zur Trockne verdunstet und das anthranilsaure

*) Wird Indigo bis zu 300° mit Kalihydrat erhitzt, so entsteht *Spirsäure*.


Digitized by Google

Kali mit Alkohol ausgezogen. Das nach dem Verdunsten des letzteren zurückbleibende Salz wird in wenigem heifsen Wasser gelöst und durch eine Säure zersetzt.

Eigenschaften. Dünne, farblose, der Benzoësäure ähnliche Prismen, von süfslichem Geschmack, in kaltem Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol, bei 135° schmelzbar, unzersetzt sublimirbar. Rasch bis zum Sieden erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure und Anilin.

Zusammensetzung: $\dot{H} + C^{14} H^{6} N O^{3}$.

4. Anilin.

Bildung. Dieses organische Alkali entsteht: 1) durch Erhitzen der Anthranilsäure über ihren Sublimationspunkt; 2) bei der trocknen Destillation des Indigo's, namentlich in Vermischung mit Kalihydrat; 3) bei der Destillation von Isatin mit Kalihydrat; 4) unter Abscheidung von Schwefel, wenn in eine mit Ammoniakgas gesättigte Lösung von Nitrobenzid (S. 19.) Schwefelwasserstoffgas geleitet und die Flüssigkeit dann destillirt wird; 5) bei der trocknen Destillation der Steinkohlen, daher es in dem Steinkohlentheer und in dem daraus abdestillirten Gemenge von flüchtigen, ölförmigen Körpern enthalten ist, aus dem es, nebst Leukolin und anderen ähnlichen Basen, durch Salzsäure ausgezogen werden kann.

Eigenschaften. Farbloses, dünnes, stark lichtbrechendes Liquidum von durchdringendem, angenehmem Geruch und gewürzhaftem Geschmack, 182° Siedepunkt, 1,020 spec. Gewicht, in kaltem Wasser leicht löslich, weniger in heifsem. An der Luft wird es bald gelb und braun. Eine Lösung von unterchlorigsaurer Kalkerde wird durch Anilin tief veilchenblau gefärbt. Mit den meisten Säuren bildet es wohl krystallisirende geruchlose Salze.

Zusammensetzung: $C^{12} H^{7} N$.

Aus dem Anilin kann eine grofse Anzahl von Verwandlungsproducten hervorgebracht werden. Mehrere seiner Salze verwandeln sich in höherer Temperatur in Amid-Verbindungen. So bildet das oxalsaure Anilin, $C^{12} H^{4} N H^{4} + \dddot{C}$, beim

Digitized by Google

Erhitzen ein in Krystallen sublimirbares, in Wasser unlösliches *Oxanilinamid*, $C^{12}H^{4}+NH^{2}\ddot{C}$.

5. Chloranilin.

Bildung. Diese chlorhaltige organische Base entsteht und destillirt als ein krystallinisch erstarrendes Oel über, wenn Chlorisatin mit einer höchst concentrirten kaustischen Kalilauge destillirt wird.

Eigenschaften. Sehr regelmäfsige Octaëder, von ähnlichem Geruch und Geschmack wie Anilin, in Wasser kaum löslich, in Alkohol leicht löslich, bei 64° schmelzbar, mit Wasser leicht destillirbar, während es für sich nicht unzersetzt flüchtig ist. Mit den Basen bildet es krystallisirende Salze.

Zusammensetzung: $C^{12}H^{6}NCl$. Das aus der Vereinigung mit Chlorwasserstoffsäure entstehende, sehr schön krystallisirende Salz ist $C^{12}H^{6}NCl + HCl$, das heifst $NH^{4}Cl + C^{12}H^{3}Cl$. — Eine ganz analoge und in den Eigenschaften ganz gleiche bromhaltige Base entsteht aus dem Bromisatin.

6. Chloranil.

Bildung. 1) Unter gleichzeitiger Bildung anderer Producte durch längere Einwirkung von Chlorgas auf eine gesättigte, siedendheifse Lösung von Isatin in Alkohol, oder besser durch Erhitzen von Isatin mit Salzsäure unter allmähligem Zusatz von chlorsaurem Kali; 2) durch gleiche Behandlung von Anilin; 3) durch ähnliche Behandlung der Phanolsäure, der spirigen und Spirsäure, des Chinons und des Salicins unter Entwickelung von Kohlensäuregas. Aus dem Salicin wird es am leichtesten erhalten. Dasselbe wird mit chlorsaurem Kali in siedendem Wasser gelöst und allmählig Salzsäure zugemischt, worauf sich das Chloranil in Krystallschuppen abscheidet *).

Eigenschaften. Gelbe, glänzende Krystallschuppen, in

*) Aus Benzoësäure, Bittermandelöl, Saliretin, Zimmtsäure ist es auf diese Weise nicht hervorzubringen.


Digitized by Google

Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig löslich, bei ungefähr 200° ohne zu schmelzen unzersetzt sublimirbar. Sein Gas ist gelb. Selbst durch die stärksten Säuren nicht zersetzbar.

Zusammensetzung: $C^6 \mathrm{Cl}^2 O^2$.

Chloranilsäure, $\dot{H} + C^6 \mathrm{Cl} O^3$, entsteht durch Auflösen des Chloranils in warmer Kalilauge, und scheidet sich bei Vermischung der purpurrothen Lösung mit Salzsäure beim Erkalten in gelbrothen Krystallschuppen aus. In reinem Wasser mit violetter Farbe löslich. Das Kalisalz bildet purpurrothe Krystalle.

7. Anilsalpetersäure.

Bildung. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo, auf Spirsäure und auf Salicin. Der Indigo wird nach und nach in erhitzte verdünnte Salpetersäure eingetragen, wobei er zuerst in Isatin und dann in Anilsalpetersäure verwandelt wird.

Eigenschaften. Feine, farblose Prismen von säuerlich bitterem Geschmack, in Wasser wenig löslich, schmelzbar und sublimirbar. Ihre Salze sind gelb und entzünden sich beim Erhitzen.

Zusammensetzung: $\dot{H} + C^{14} H^4 N O^9$ $(= \dot{H} + C^{14} H^4 O^4 \dddot{N}?)$.

8. Pikrinsalpetersäure.

Bildung. Durch Erhitzen der Anilsalpetersäure mit Salpetersäure, oder unmittelbar aus Indigo durch Auflösen in mäſsig starker, heiſser Salpetersäure und Kochen der Masse mit einem Ueberschuſs von Säure, so lange sich noch Stickoxydgas entwickelt. Aus der concentrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten die Pikrinsalpetersäure in gelben Prismen heraus. Durch Sättigen ihrer Lösung mit Kali oder Ammoniak, Krystallisiren des Salzes und Vermischen seiner siedendheiſs gesättigten Lösung mit Salzsäure erhält man die Säure rein. — Sie entsteht ferner durch Einwirkung heiſser Salpetersäure auf Phanolsäure, spirige und Spirsäure, auf Salicin, Kumarsäure und verschiedene andere stickstoffhaltige und stickstofffreie Substanzen.

Digitized by Google

Eigenschaften. Gelbe, glänzende Prismen oder Krystallblätter von äuſserst bitterem Geschmack, schmelzbar und unzersetzt sublimirbar. Rasch erhitzt, brennt sie unter Feuererscheinung ab; Phosphor, damit erhitzt, verbrennt unter Explosion. In kaltem Wasser wenig löslich, in Alkohol leicht löslich. Mit Basen bildet sie gelbe Salze, die beim raschen Erhitzen, einige auch durch Stoſs, heftig explodiren, so besonders das sehr schön krystallisirende, sehr schwerlösliche Kalisalz.

Zusammensetzung:

$$\dot{H} + C^{12}H^{2}N^{3}O^{13} (= \dot{H} + C^{12}H^{2}O^{2}\ddot{N}^{2}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}}?).$$

XVI. Chlorophyll.

Vorkommen. Die grüne Färbung der Gewächse wird durch in ihren Zellen schwimmende, mikroskopische grüne Kügelchen hervorgebracht. Diese sogenannten *Chlorophyllkügelchen* sind aus verschiedenen Stoffen gebildete Organismen, die als characterisirenden Bestandtheil einen dem Indigo ähnlichen, grünen, stickstoffhaltigen Bestandtheil, das *Chlorophyll*, enthalten, der sich, mit Zurücklassung einer farblosen Substanz, durch Aether ausziehen läſst, überall nur in höchst kleiner Gewichtsmenge vorkommt und bis jetzt noch wenig gekannt ist.

XVII. Die Flechtenstoffe.

Die Flechten enthalten verschiedene krystallisirende, stickstofffreie Körper, von denen bis jetzt nur ein einziger in einer andern Pflanze gefunden worden ist. Die meisten sind schwache Säuren.

1. *Lecanorsäure,* $\dot{H} + C^{18}H^{8}O^{8}$, in Lecanora, Variolaria, Parmelia, Roccella und anderen Flechten, aus denen sie durch Aether ausgezogen wird. Farblose, feine Prismen, ohne Geschmack und Geruch, in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich, womit sie leicht Lecanoräther bildet. Bei der Destillation zerfällt sie in Kohlensäure und in Orcin; eben so beim Erhitzen mit Alkalien. Eine gesättigte Lösung in Barytwasser bis zum Sieden erhitzt, trübt

Digitized by Google

sich unter Fällung von kohlensaurem Baryt, und enthält dann nichts als Orcin.

Das *Orcin*, $\dot{H}^{2} + C^{16}H^{9}O^{5}$, kommt in verschiedenen Flechten, namentlich in Variolaria dealbata, natürlich vor. Grofse, farblose Prismen, von süfsem Geschmack, ganz neutral, in Wasser und Alkohol leicht löslich, bei 100° schmelzbar unter Verlust des Wassers, bei 290° unzersetzt destillirbar. Dem gleichzeitigen Einflufs von Ammoniak und feuchter Luft ausgesetzt, verwandelt es sich in eine dunkelbraune Substanz, die *Orceïnsäure*, $\dot{H} + C^{16}H^{8}NO^{6}$, die mit prächtig rother Farbe von Alkalien aufgelöst und durch Säuren daraus wieder gefällt wird.

2. *Erythrinsäure*, $C^{34}H^{19}O^{15}$, in Roccella tinctoria, aus der sie durch siedendes Wasser ausgezogen werden kann. Aus heifsem Wasser abgeschieden, bildet sie ein weifses, krystallinisches Pulver, aus Alkohol krystallisirt sie in kleinen Prismen. Aus ihren Lösungen in Alkalien wird sie durch Säuren gallertförmig gefällt. In Wasser nur wenig löslich; beim längeren Erhitzen damit verwandelt sie sich in einen stark bitter schmeckenden Stoff, der auch bei der Ausziehung der Säure als Nebenproduct erhalten wird. Beim Erhitzen mit Alkohol verwandelt sie sich in Lecanoräther unter Abscheidung von Orcin. Bei der Destillation schmilzt sie und giebt Orcin. In ihrer Lösung in Alkalien zerfällt sie beim Erhitzen in Kohlensäure und Orcin. Sie ist als eine mit Orcin gepaarte Lecanorsäure zu betrachten.

Ihre Lösung in Ammoniak wird an der Luft tief purpurroth. Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung solcher Flechten, namentlich der Roccella tinctoria (von den canarischen Inseln, Azoren etc.), zur Bereitung der *Orseille*, eines breiförmigen, tief purpurrothen Farbmaterials, dadurch erhalten, dafs die fein gemahlene Flechte mit kohlensaurem Ammoniak oder mit gefaultem Harn und Kalk vermischt, und die Masse lange der Luft ausgesetzt wird. Aehnliche aus Flechten bereitete Farbmaterialien sind *Persio*, *Cudbear* und *Lackmus*.

3. *Parellsäure*, $\dot{H} + C^{21}H^{7}O^{9}$, in Lecanora Parella und anderen Flechten, in denen sie, nach Ausziehung der

Digitized by Google

Lecanorsäure mit Aether, zurückbleibt und durch Auskochen mit Alkohol erhalten werden kann. Farblose Prismen, von schwach bitterem Geschmack, nicht ohne Zersetzung schmelzbar, in Wasser wenig löslich, in Aether unlöslich.

4. *Usnesäure*, $C^{38}H^{17}O^{14}$, in sehr vielen Flechten, namentlich in den Usnea-Arten, aus denen sie durch Aether ausgezogen wird. Schwefelgelbe, durchsichtige Prismen, geschmacklos, in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig löslich, bei 200° schmelzbar. Ihre Lösung in überschüssigem Alkali wird an der Luft dunkelroth durch Bildung eines neuen Products.

5. *Parietinsäure* *), $C^{10}H^{4}O^{3}$, in Parmelia parietina und in der Rhabarber. Die Flechte wird mit einer schwachen Lösung von Kalihydrat in Alkohol ausgezogen, aus der filtrirten Lösung die Parietinsäure durch Essigsäure gefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Weniger leicht rein ist sie aus der Rhabarber zu erhalten. — Schön gelbe, glänzende Prismen, geschmack- und geruchlos, in Wasser fast unlöslich, in Aether und Alkohol mit rothgelber Farbe wenig löslich. Partiell sublimirbar. In Alkalien mit schön rother Farbe löslich, durch Säuren wieder fällbar. In concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure kalt ohne Veränderung löslich.

6. *Cetrarsäure*, $C^{34}H^{16}O^{15}$, im isländischen Moos (Cetraria islandica), die Ursache seiner Bitterkeit. Sie läfst sich nur schwierig rein erhalten. Sehr feine, weifse Nadeln, von intensiv bitterem Geschmack, weder schmelzbar noch flüchtig, in Wasser kaum löslich, leicht löslich in Alkohol. Enthält kein durch Basen abscheidbares Wasser. In Alkalien mit gelber Farbe löslich, die aber an der Luft rasch in Braun übergeht unter Zerstörung der Säure. Eine ähnliche rasche Veränderung erleidet sie schon, wenn sie bei Luftzutritt mit Wasser oder Alkohol gekocht wird.

---

*) *Chrysophansäure*, und wegen ihres Vorkommens in der Rhabarber, der Wurzel verschiedener Rheum-Species, *Rheïn*, *Rheïnsäure*. Die medicinische Wirksamkeit dieser Wurzel scheint von den darin enthaltenen harzähnlichen Körpern abzuhängen.


Digitized by Google

7. *Roccellsäure*, $\dot{H} + C^{24} H^{22} O^{5}$, in Roccella tinctoria, aus der sie durch Ammoniak ausgezogen wird. Feine, weifse Prismen, geschmacklos, in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, bei 130° ohne Zersetzung schmelzbar. — Eine sehr ähnliche Säure, die *Lichesterinsäure*, $\dot{H} + C^{29} H^{24} O^{5}$, ist, nebst der Cetrarsäure, im isländischen Moos enthalten.

XVIII. Asparagin.

Vorkommen. In den jungen Spargeln, den Kartoffeln, der Süfsholzwurzel, und besonders in dem Kraut der unausgewachsenen Wicken und in der Wurzel von Althaea officinalis, die aufserdem durch ihren grofsen Gehalt an Pflanzenschleim, Pectin, Stärke und Zucker ausgezeichnet ist. Wahrscheinlich noch in vielen anderen Pflanzen.

Darstellung. Die zerschnittene Althaeawurzel wird mit verdünnter Kalkmilch macerirt, die Flüssigkeit abfiltrirt und nach Ausfällung des überschüssigen Kalks durch kohlensaures Ammoniak zum Syrup verdunstet, worauf nach und nach das Asparagin auskrystallisirt. Oder der ausgeprefste Wickensaft wird zum Sieden erhitzt, das entstandene Coagulum abfiltrirt und die Flüssigkeit zur Krystallisation abgedampft.

Eigenschaften. Farblose, octaëdrische, ziemlich grofse Krystalle, von schwachem Geschmack, in Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich.

Zusammensetzung des krystallisirten: $\dot{H}^{2} + C^{8} H^{8} N^{2} O^{6}$. Bei 120° verliert es die 2 At. Wasser. Es ist wahrscheinlich, dafs dieses so entwässerte Asparagin $\dot{H} + C^{8} H^{7} N^{2} O^{5}$ ist.

Asparaginsäure, $\dot{H}^{2} + C^{8} H^{5} N O^{6}$. Asparagin, längere Zeit mit Wasser erhitzt, besonders über 100°, verwandelt sich in asparaginsaures Ammoniumoxyd. Dieselbe Verwandlung, in Asparaginsäure und Ammoniak, erleidet es durch Erwärmen mit Säuren oder Basen. Die Säure krystallisirt in kleinen, in Wasser schwer löslichen, glänzenden Blättchen.

Wird der ausgeprefste Wickensaft längere Zeit sich selbst überlassen, so nimmt er, unter Schimmel-Bildung,

Digitized by Google

einen faulen Geruch an, das Asparagin verschwindet, und an dessen Stelle entsteht *bernsteinsaures Ammoniumoxyd*. Selbst andere Mengen von Asparagin, in dem Saft aufgelöst, erleiden diese Verwandlung.

Durch salpetrige Säure wird das Asparagin, unter Stickgas-Entwickelung, rasch in Aepfelsäure verwandelt; auch ist es so zusammengesetzt, als ob es ein Amid der Aepfelsäure wäre.

XIX. Die Gerbsäuren.

Unter Gerbsäuren versteht man eine Klasse von schwachen Säuren, die im Pflanzenreich ziemlich allgemein vorkommen und unter sich, sowohl hinsichtlich ihrer Eigenschaften, als auch wahrscheinlich hinsichtlich ihrer Constitution, die jedoch noch nicht mit Sicherheit ausgemittelt ist, in naher Beziehung stehen. Im Allgemeinen sind sie characterisirt durch einen herben, zusammenziehenden Geschmack, durch die Eigenschaft, mit Eisensalzen schwarzblaue oder grüne Verbindungen zu bilden, und durch die Fähigkeit, die thierischen Häute zu gerben, d. h. in Leder zu verwandeln, auf welchen beiden letzteren Eigenschaften ihre wichtigen Anwendungen in der Färberei, zur Bereitung der Dinte und zur Lederbereitung beruhen, so wie sie auch die wirksamen Bestandtheile vieler als Arzneimittel angewandten Pflanzen ausmachen. Wie viele Arten von eigenthümlichen Gerbsäuren es giebt, ist nicht mit Sicherheit bekannt.

1. Gallusgerbsäure.

Vorkommen. In den Galläpfeln, den durch den Stich eines Insects auf den jungen Zweigen von Quercus infectoria entstandenen Auswüchsen, die mehr als die Hälfte ihres Gewichts Gerbsäure enthalten. Die in der Rinde und anderen Theilen der gewöhnlichen Eiche enthaltene Gerbsäure ist mit dieser Art nicht identisch.

Darstellung. In einem schmalen und verschliefsbaren Gefäfs läfst man gewöhnlichen wasserhaltigen Aether, dem man noch etwa $\frac{1}{10}$ Alkohol beigemischt hat, langsam durch

Digitized by Google

Galläpfelpulver fliefsen. Mit dem überschüssigen Aether fliefst ein dickes, gelbliches Liquidum ab, eine concentrirte Lösung von fast reiner Gerbsäure in Aether, die sich nicht mit dem überschüssigen Aether mischt, und aus der die Säure durch gelindes Abdampfen trocken erhalten wird.

Eigenschaften. Farblose, ganz amorphe Masse, von rein zusammenziehendem Geschmack, ohne Geruch, in Wasser leicht löslich, sauer reagirend. Sie fällt die Lösung von Eisenoxydsalzen mit schwarzblauer Farbe; durch Leimauflösung, so wie durch thierische Membranen, wird sie aus ihrer Lösung vollständig niedergeschlagen. Ferner wird sie durch Schwefelsäure und andere Säuren gefällt zu Verbindungen, die in überschüssiger Säure unlöslich, in Wasser löslich sind.

Zusammensetzung: $\dot{H}^3 + C^{18} H^5 O^9$?

Ihre Salze sind amorph und schwer auf bestimmten Stufen zu erhalten. Die Lösungen der Alkali-Salze färben sich an der Luft rasch roth und braun unter Sauerstoffaufnahme und Zerstörung der Säure, deren Lösung für sich schon an der Luft eine ähnliche Zersetzung erleidet unter Bildung eines braunen Huminkörpers.

Gallussäure, $\dot{H} + C^7 H^2 O^4$?, entsteht 1) durch Kochen einer Gerbsäure-Lösung oder eines Galläpfelextracts mit Salzsäure; 2) durch Kochen einer durch Luftzutritt noch nicht veränderten Gerbsäure-Lösung in Alkali und nachherige Abscheidung der gebildeten Gallussäure durch Salzsäure; 3) durch die Wirkung eines in den Galläpfeln enthaltenen Stoffs, wenn ein mit Wasser bereiteter Auszug von Galläpfeln oder mit Wasser befeuchtetes Galläpfelpulver Wochen lang der Luft ausgesetzt wird. Der nähere Vorgang bei diesen Verwandlungen ist nicht mit Sicherheit bekannt. Auch ist es ungewifs, ob die Gallussäure in den anderen Pflanzen, aus denen man sie dargestellt hat, natürlich vorkommt.

Feine, seideglänzende Prismen, von schwach säuerlichem Geschmack, in 100 Th. kalten, in 3 Th. siedenden Wassers löslich, in Alkohol leichter löslich. Verliert bei 120° 1 Atom Wasser, und hat dann die obige Zusammensetzung. Bei etwa 200° schmelzbar. Ihre Lösung fällt nicht

Digitized by Google

die Leimlösung, mit Eisenoxyd-Oxydulsalzen dagegen giebt sie denselben blauschwarzen Niederschlag wie die Gerbsäure. Die Lösungen ihrer Salze mit überschüssigem Alkali nehmen aus der Luft rasch Sauerstoff auf und färben sich nach einander gelb, grün, blau, roth und braun unter Bildung eines Huminkörpers. Eine ähnliche Zersetzung erleidet sie für sich durch Chlor. Aus Silbersalzen und Goldchlorid reducirt sie die Metalle.

Pyrogallsäure, $C^6 H^3 O^3$, entsteht, unter Bildung von Kohlensäure, wenn Gallussäure über 210° erhitzt wird, eben so aus Gallusgerbsäure, wobei diese zuvor in Gallussäure übergeht. Sie sublimirt sich in glänzenden, farblosen Blättern und Nadeln, von bitterem, nicht saurem Geschmack, nicht sauer reagirend. In Wasser leicht löslich, worin sie sich aber rasch in einen braunen Huminkörper verwandelt. Sie giebt mit Eisen*oxydul*salzen die schwarzblaue Färbung. Aus Gold-, Silber- und Quecksilber-Salzen reducirt sie rasch die Metalle.

Ellagsäure, $\dot{H} + C^{14} H^2 O^7$, entsteht, wie es scheint, ebenfalls aus der Gallusgerbsäure und setzt sich nach einiger Zeit aus einem concentrirten Galläpfelauszug als gelbes Pulver ab, ist auch stets der aus Galläpfeln durch freiwillige Zersetzung gebildeten rohen Gallussäure beigemengt. Sie macht ferner den Hauptbestandtheil der unter dem Namen *Bezoare* bekannten Darmconcretionen einer persischen Ziegen-Art aus.

Blafsgelbes, krystallinisches Pulver, ohne Geschmack und Geruch, in Wasser und Alkohol fast unlöslich, nicht schmelzbar, in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung löslich, in kaustischem Kali mit intensiv gelber Farbe löslich, woraus Kohlensäure das fast farblose, krystallinische neutrale Kalisalz ausfällt. An der Luft aber wird eine solche Auflösung rasch blutroth unter Zerstörung der Säure. Mit Eisenchlorid übergossen, wird die Ellagsäure tief blau.

2. Catechugerbsäure.

Vorkommen. Im Catechu, einem aus Ostindien kommenden, theils von Mimosa Catechu, theils von Nauclea

Digitized by Google

Gambir bereiteten, dunkel- oder hellbraunen Extract, welches fast ganz aus Gerbsäure besteht.

Eigenschaften. Sehr ähnlich denen der Gallusgerbsäure. Mit Eisensalzen giebt sie jedoch keinen schwarzblauen, sondern einen schmutziggrünen Niederschlag; auch läfst sie sich nicht in Gallussäure verwandeln. Zusammensetzung unbekannt.

Catechusäure, $\dot{H} + C^{15} H^{5} O^{5}$, ist im Catechu, namentlich in dem würfelförmigen von Nauclea Gambir, enthalten, und scheint sich aus dessen Gerbsäure auf ähnliche Weise wie die Gallussäure bilden zu können.

Gepulvertes Catechu wird mit kaltem Wasser macerirt, die braune Gerbsäurelösung von der ungelöst bleibenden Catechusäure abfiltrirt, diese geprefst und in siedendem Wasser aufgelöst, aus dem sie sich beim Erkalten langsam und gewöhnlich noch nicht ganz weifs absetzt.

Farblose, aus feinen Krystallschuppen verwebte Masse, fast geschmacklos, bei 217° schmelzbar, erfordert von kaltem Wasser über 1000 Th., von kochendem nur 4 Th. Färbt sich an der Luft röthlich, zuletzt braun, eine Veränderung, die sie besonders rasch in ihren Salzen erleidet. Eisenoxydsalze werden dadurch grün gefärbt. Bei der Destillation giebt sie die der Pyrogallsäure ähnliche sublimirbare *Pyrocatechusäure*, $\dot{H} + C^{6} H^{2} O$.

3. Kinogerbsäure.

Vorkommen. Macht den Hauptbestandtheil des Kino aus, eines aus Westindien kommenden, von Coccoloba uvifera bereiteten, rothbraunen Extracts. Die darin enthaltene Gerbsäure ist noch wenig untersucht, man kennt sie noch nicht in unverändertem Zustand, sondern nur roth gefärbt.

4. Chinagerbsäure.

Vorkommen. In der Rinde der Cinchona-Arten, zum Theil verbunden mit den darin enthaltenen Basen. Die Gerbsäure kann daraus nicht durch Aether abgeschieden werden.

Digitized by Google

Eigenschaften. Sehr ähnlich denen der Gallusgerbsäure, fällt jedoch die Eisenoxydulsalze mit grüner oder grüngrauer Farbe. Ihre Zusammensetzung und Verwandlungsproducte sind nicht untersucht.

Gerbsäure von nicht näher bestimmter Art findet sich aufserdem in einer grofsen Anzahl von Pflanzen, alle ausgezeichnet durch einen herben, adstringirenden Geschmack, so z. B. in der Rinde der Eichen, Buchen, Kastanien, Tannen, Weiden, Birken, Erlen, in der Tormentillwurzel, in den Zweigen von Rhus coriaria (Sumach), in den Blättern von Arbutus Uva ursi, in den Hülsen der Linsen, im Thee etc.

XX. Seltener vorkommende neutrale oder schwach saure Pflanzenstoffe.

Aufser den bisher abgehandelten giebt es noch eine grofse Anzahl von eigenthümlichen Stoffen, die nur in einzelnen Pflanzengeschlechtern gebildet werden, und von denen bis jetzt nur wenige näher studirt sind. Am wenigsten gekannt sind die nicht krystallisirbaren, wiewohl diese öfters als Bestandtheile der sogenannten Pflanzenextracte durch ihre medicinische Wirksamkeit von Interesse sind. Zu den merkwürdigeren Stoffen der Art gehören die folgenden, meist krystallisirenden, alphabetisch geordnet:

1. *Aesculin*, $C^{16}H^{9}O^{10}$, in der Rinde von Aesculus Hippocastanum und mehreren anderen Rinden und Hölzern. Farblose mikroskopische Nadeln. In Wasser wenig löslich. Selbst die verdünnteste Lösung schillert bei auffallendem Lichte schön hellblau.

2. *Alizarin*. In dem Krapp, der gemahlenen Wurzel von Rubia tinctorum, sind mehrere Farbstoffe enthalten, von denen der eine, der Krapppurpur, ein lebhaft kirschrothes Pulver bildet, in siedendem Wasser, in Alkohol und Aether löslich ist, von Alkalien mit tief rother Farbe aufgelöst und durch Säuren wieder gefällt wird. In concentrirter Schwefelsäure ist er ohne Zersetzung mit prächtig kirschrother Farbe löslich. Beim Erhitzen sublimirt er sich, unter partieller Zersetzung, in schön kirschrothen Prismen.

Digitized by Google

Diese, das sogenannte Alizarin, sind nun ein anderer Körper, der sich in Alkalien mit violetter Farbe auflöst. — Der andere, das Krapproth, ist ein lebhaft gelbes Pulver, in Wasser wenig löslich, in Kali mit violetter, in Ammoniak mit rother Farbe löslich, in schön orangegelben Prismen sublimirbar. In der Zusammensetzung scheinen diese so ähnlichen Körper wesentlich verschieden zu sein. Sie sind wichtig durch die schönen und haltbaren rothen Farben, die damit auf Zeugen hervorgebracht werden. Mit Thonerde bilden sie den Krapplack.

3. *Aloë*, der aus den abgeschnittenen Blättern verschiedener Aloë-Species ausgeflossene und durch Sonnenwärme eingetrocknete Saft. Die besten Arten bilden braune oder grünlich schwarzbraune durchscheinende, spröde, im Bruche glänzende Massen von widrigem Geruch und widrig bitterem Geschmack. Sie ist eine gemengte Substanz, die als Hauptbestandtheil einen farblosen, amorphen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, sehr bitteren Körper (das Aloëtin) enthält, dessen Lösung an der Luft roth, und der durch Salpetersäure in mehrere neue Producte verwandelt wird, wovon das letzte und merkwürdigste die *Chrysamminsäure*, $\dot{\text{Ħ}} + \text{C}^{15}\text{ĦO}^{2}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\text{N}}}{}^{2}$. Man erhält sie durch längeres Erhitzen der Aloë mit einem Ueberschufs von Salpetersäure, Abdestilliren der meisten Säure und Vermischen des Rückstandes mit Wasser, wodurch sie gefällt und worauf sie ausgewaschen wird. — Grünlichgelbes, krystallinisches Pulver, in Wasser wenig löslich, mit Purpurfarbe, von bitterem Geschmack, detonirt heftig beim raschen Erhitzen. Ihre Salze sind alle sehr schwer löslich und ausgezeichnet durch einen schönen goldähnlichen Metallglanz. Das Kalisalz bildet goldgrüne Blättchen oder rasch abgeschieden ein carminrothes Pulver. Das Barytsalz ist zinnoberroth und wird durch Reiben metallglänzend. Sie detoniren heftig beim Erhitzen.

4. *Anthiarin*, $\text{C}^{14}\text{Ħ}^{10}\text{O}^{5} + \dot{\text{Ħ}}^{2}$, ein in farblosen Blättchen krystallisirender, in Wasser und Alkohol schwer löslicher, neutraler Stoff, der höchst giftige Bestandtheil einer

Digitized by Google

Art des Upasgiftes, eines Extracts, welches auf Java von Anthiaris toxicaria bereitet wird.

5. ***Brasilin,*** $C^{36}H^{14}O^{14}$?, der Farbstoff im Brasilien- und Fernambuckholz. Kleine, rothgelbe Prismen, in Wasser und Alkohol mit rother Farbe löslich. Durch Säuren wird es gelb, besonders schön durch Citronensäure, beim Neutralisiren mit Alkali wieder roth, durch überschüssiges Alkali violett oder blau. Durch Schwefelwasserstoff und schweflige Säure wird es entfärbt.

6. ***Carotin***, $C^{5}H^{5}$?, in den gelben Rüben (Daucus carota), in den Zellen in mikroskopischen Krystallen abgelagert, die Ursache der Farbe der Rüben. Feine Krystallschuppen von fast kupferrother Farbe, bei 168° schmelzbar, unlöslich in Wasser und Alkohol.

7. ***Carthamin***, $C^{14}H^{8}O^{7}$, der rothe Farbstoff des ***Saflors***, der getrockneten Blumenblätter von Carthamus tinctorius. Nachdem aus dem Safflor durch kaltes Wasser ein gelber Farbstoff ausgezogen ist, wird das Carthamin durch Maceration mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron ausgezogen, die rothe Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt und reine Baumwolle hineingelegt, auf die sich alles Carthamin niederschlägt. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird das Carthamin mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron wieder ausgezogen, aus der Lösung durch Citronensäure ausgefällt und der schön carmoisinrothe Niederschlag durch Decanthiren gewaschen. — Amorphes, dunkelrothes, grün schillerndes Pulver, in dünnen Lagen von prächtig grünem Metallglanz, wie Hydrochinon, in Wasser wenig löslich, löslicher in Alkohol, in Alkalien mit tief gelbrother Farbe löslich. In diesen Lösungen sehr rasch veränderlich.

8. ***Digitalin***, der wirksame Bestandtheil der Digitalis purpurea, wiewohl für sich dargestellt, ist noch nicht so genau untersucht, als dafs zu entscheiden wäre, ob er ein neutraler stickstofffreier oder ein basischer stickstoffhaltiger Körper ist. Es bildet eine weifse, amorphe Masse von intensiv bitterem Geschmack, in Wasser wenig löslich, in Alkohol leicht löslich. Bewirkt, schon zu 1 Milligramm

Digitized by Google

eingenommen, eine bedeutende Verminderung der Pulsschläge.

9. *Gentianin*, $C^{14}H^{5}O^{5}$, in der Wurzel von Gentiana lutea, die aber ihren bitteren Geschmack nicht ihm, sondern einem anderen, nicht näher untersuchten Körper verdankt. Feine, hellgelbe Prismen, ohne Geschmack, in Wasser kaum löslich, löslich in Alkohol, partiell sublimirbar, mit intensiv gelber Farbe in Alkalien löslich, mit denen es gelbe, krystallisirende Salze bildet, die schon durch Kohlensäure zersetzt werden.

10. *Glycyrrhizin*, $\dot{H}+C^{18}H^{12}O^{6}$, in der Süfsholzwurzel (von Glycyrrhiza glabra) und dem daraus bereiteten Extract, dem Lakriz. Es wird durch Digestion mit Wasser aus der zerkleinerten Wurzel ausgezogen, durch überschüssige Schwefelsäure aus der concentrirten Lösung gefällt, der weifse, klumpige Niederschlag, eine Verbindung mit der Säure, mit säurehaltigem Wasser gewaschen und dann durch kohlensauren Baryt zersetzt. — Amorphe, gelbe, gummiähnliche Masse von intensiv und widrig süfsem Geschmack, in Wasser und Alkohol löslich.

11. *Hämatoxylin*, $C^{40}H^{17}O^{15}$, im Campechen- oder Blauholz, dem Holz von Hämatoxylon Campechianum, aus dem es durch Wasser oder Alkohol, am besten durch letzteren, ausgezogen werden kann. — Gelbe, durchsichtige Prismen, die beim Erwärmen 8 Atome Wasser verlieren, von süfslichem Geschmack, in kaltem Wasser wenig, in kochendem leicht löslich, eben so in Alkohol und Aether, mit gelber Farbe. Durch Säuren wird seine Lösung theils gelb, theils roth gefärbt, von Alkalien violett, purpurroth und blau unter gleichzeitiger Sauerstoffabsorption und Veränderung. Besonders intensiv ist die Farbe mit Ammoniak.

12. *Pikrotoxin*, $C^{12}H^{7}O^{5}$, in dem Kern der Kockelkörner, der Früchte von Menispermum Cocculus. Die entschälten, zerstampften und durch Pressen vom meisten fetten Oel befreiten Kockelkörner werden mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, aus welchem nach dem Concentriren die Pikrotoxinsäure auskrystallisirt. — Kleine, farblose Prismen, ohne Geruch, aber von höchst bitterem Ge-

Digitized by Google

schmack. In Wasser schwer löslich, in Alkohol leicht löslich. Sehr schwache Säure. Sehr giftig.

13. *Porrisäure*, $\dot{H}^{2} + C^{40} H^{16} O^{21}$, in dem Purree, einer aus Ostindien kommenden gelben Farbe, angeblich bereitet aus Kameelharn und wahrscheinlich aus einem gewissen Futter der Kameele herstammend. Das Purree besteht im Wesentlichen aus porrisaurer Talkerde. — Die Säure bildet gelbe, glänzende Prismen, in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Ihre Salze mit Alkalien sind gelb, krystallisirbar, besonders schön das reine Talkerdesalz. Mit Chlor und Brom bildet sie eine gelb gefärbte krystallisirende chlor- oder bromhaltige Säure $= C^{40} H^{14} Cl^{2} O^{21}$. Wird die Porrisäure bei ungefähr 180° geschmolzen erhalten, so bildet sich daraus ein neuer Körper, das *Porron*, $C^{26} H^{8} O^{8}$, welches in langen, gelben Prismen sublimirbar, schmelzbar, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist.

14. *Quassiin*, $C^{20} H^{12} O^{6}$, der bittere Bestandtheil in dem Holze von Quassia amara und excelsa aus Südamerika. Feine, farblose Krystallblättchen, von aufserordentlich bitterem Geschmack, in Wasser wenig löslich, in Alkohol leicht löslich, wie ein Harz schmelzbar.

15. *Rutin*, $\dot{H}^{2} + C^{12} H^{6} O^{6}$, in dem Kraut von Ruta graveolens, aus dem es durch Auskochen mit Essig erhalten wird. — Grünlichgelbes, krystallinisches Pulver, geschmacklos, bei 180° schmelzbar, ohne Wasser zu verlieren, in Wasser wenig und nur langsam löslich, in Alkohol leicht löslich. In Alkalien mit rothgelber Farbe leicht löslich und in dieser Lösung an der Luft rasch veränderlich.

16. *Santonin*, $C^{30} H^{18} O^{6}$, im Wurmsamen, von Artemisia santonica, dessen wirksamer Bestandtheil sie ist. Der Wurmsamen wird mit dünner Kalkmilch ausgekocht, die Lösung durch Verdunsten concentrirt, von abgesetzten Materien abfiltrirt und mit Salzsäure schwach übersättigt, worauf sich das Santonin nach und nach abscheidet. Durch Auflösen in siedendem Alkohol und Behandeln mit Thierkohle wird es gereinigt. — Sehr glänzende, farblose Prismen, geschmack- und geruchlos, in Wasser kaum löslich,

Digitized by Google

in heifsem Alkohol leicht löslich, bei 136° schmelzbar und krystallinisch erstarrend, aber bei plötzlicher Abkühlung amorph werdend; nur partiell sublimirbar. Im Sonnenschein färben sich die Krystalle, öfters unter Zerspringen, hochgelb, ohne Veränderung des Gewichts und der quantitativen Zusammensetzung. Seine Verbindungen mit Basen sind nur sehr lose. In einer Lösung von Kali in Alkohol löst es sich mit einer vorübergehenden carminrothen Farbe auf; das im Licht gelb gewordene Santonin zeigt diese Farbe nicht, wird aber wieder farblos und bekommt jene Eigenschaft wieder nach der Abscheidung mit einer Säure.

17. *Saponin*, $C^{12}H^{12}O^{8}$?, in der Wurzel von Saponaria officinalis*), aus der es, nach dem Trocknen, durch kochenden Weingeist ausgezogen wird. Weifses, amorphes Pulver, von scharfem Geschmack, als Staub heftiges Niesen erregend, in Wasser leicht löslich, welche Lösung, selbst bei grofser Verdünnung, wie Seifenwasser schäumt; in Alkohol wenig löslich, nicht schmelzbar. Durch Erwärmen mit einer Kalilauge wird es in eine schwerlösliche, amorphe Säure, die *Saponinsäure*, verwandelt, die auch durch gleiche Behandlung des Aesculins entstehen soll.

18. *Smilacin*, $C^{18}H^{15}O^{6}$, in der Sassaparille, der Wurzel von verschiedenen Smilax-Arten, woraus es durch Auskochen mit Weingeist erhalten wird. Feine, farblose Prismen, in kaltem Wasser unlöslich, in heifsem wenig löslich zu einer widrig schmeckenden und stark schäumenden Flüssigkeit. In Aether und heifsem Alkohol leicht löslich.

---

*) Das *Senegin* oder die *Polygalasäure* in der Wurzel von Polygala Senega scheint mit dem Saponin identisch zu sein.

Digitized by Google

IV. PRODUCTE VON DER GÄHRUNG DES ZUCKERS.

ALKOHOL.

Bildung. Nur auf einem einzigen Wege: durch die Gährung aus dem Zucker.

Wird ein klarer zuckerhaltiger Pflanzensaft bei gewöhnlicher Sommertemperatur sich selbst überlassen, so fängt er bald an, sich zu trüben und sich mit Gasbläschen zu erfüllen, deren Menge allmählig in dem Maaſse zunimmt, daſs die Flüssigkeit, unter gleichzeitiger freiwilliger Erwärmung, in mehr oder weniger starke Bewegung (Gährung) geräth. Nach einiger Zeit hört diese Erscheinung auf, der Saft hat dann seine Süſsigkeit verloren, der Zucker darin ist verschwunden und die Flüssigkeit enthält nun statt dessen *Alkohol.* Das Gas, welches sich in Menge entwickelt hat, ist reines *Kohlensäuregas.* Das Trübe hat sich in Gestalt einer unansehnlichen graulichen Substanz abgeschieden. Sie heiſst *Hefe* oder *Ferment.*

Eine Auflösung von reinem Zucker in Wasser verändert sich für sich nicht. Wird ihr aber eine nur sehr kleine Menge jener Hefe zugemischt, so treten dieselben Erscheinungen wie die in dem zuckerhaltigen Pflanzensaft ein, die Lösung geräth in Gährung, aller Zucker verschwindet und wird in Kohlensäure und Alkohol verwandelt.

Rohrzucker und Traubenzucker verhalten sich hierin dem Anschein nach gleich; indessen ist der Traubenzucker allein die eigentlich gährungsfähige Zuckerart, und der Rohrzucker geht nur dadurch in Gährung über, daſs er sich zuvor in den ersteren verwandelt. Aus 1 Atom Traubenzukker, $=C^{12}H^{12}O^{12}$, entstehen gerade auf 4 Atome Kohlensäure und 2 Atome Alkohol $=2C^4H^6O^2$.

Wie das Ferment entsteht, was es ist und wie es wirkt, ist noch nicht befriedigend zu erklären. Es besteht aus mikroskopischen Körperchen oder Bläschen, die, allem Anschein nach, aus isolirten Zellen gebildete Pflanzen-Orga-

Digitized by Google

nismen (Pilze) sind, bestehend aus einer stickstofffreien Zellenmembran (Cellulose?) und einem stickstoffhaltigen wirksamen Inhalt. Wahrscheinlich entsteht es, unter anfänglicher Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft, aus einem der überall in den Pflanzensäften vorkommenden Proteïnkörper. Nach dem Auswaschen und Trocknen ist es eine weiſse, pulverige Substanz. Seine Wirkung erstreckt sich nicht auf unendliche Mengen von Zucker, sondern es verliert sie bei der Gährung, indem es selbst eine solche Veränderung erleidet, wie wenn der Inhalt der Gährungskörperchen verschwände und nur die Membranen übrig blieben. Wirksames Ferment bleibt nur da, wo kein Zucker übrig bleibt. Es verliert diese Wirkung ferner durch Austrocknen, durch Erhitzen bis zu +100°, durch Uebergieſsen mit Alkohol, durch Säuren und Alkalien. Verschiedene Stoffe, namentlich flüchtiges Senföl, schweflige, salpetrige und arsenige Säure, Quecksilberchlorid, in höchst geringer Menge einer gährungsfähigen Flüssigkeit beigemischt, verhindern das Eintreten der Gährung gänzlich. Eben so wirkt eine Temperatur unter +10°. Künstlich erhält man eine gährungerregende Masse, wenn man einen dicken Teig von Weizenmehl 8 Tage lang an einem gleichmäſsig warmen Ort stehen läſst, wobei er zuerst einen sauren, zuletzt einen weinigen Geruch annimmt.

Auch Stärke ist gährungsfähig, jedoch nur dadurch, daſs sie zuvor in Zucker umgewandelt werden kann. Daher die Gährungsfähigkeit stärkehaltiger Substanzen, wie der Kartoffeln, des Getreides, deren Stärke dabei durch Diastas zuvor in Zucker verwandelt wird.

Der Wein ist gegohrener Traubensaft, das Bier gegohrene Gerstenmalz-Infusion, die Obstweine gegohrene Obstsäfte. Der characterisirende Bestandtheil aller dieser Flüssigkeiten ist Alkohol.

Darstellung. Durch partielle Destillation einer gegohrenen Flüssigkeit geht der Alkohol, noch mit mehr oder weniger Wasser vermischt, über. Ein solches alkoholreicheres Gemische ist der *Branntwein*, der zwischen 30 und 40 Gewichts-Procent Alkohol enthält. Einer abermaligen

Digitized by Google

partiellen Destillation unterworfen, wird er getheilt in Wasser, welches zurückbleibt, und in einen weniger wasserhaltigen Alkohol (Weingeist oder Spiritus), welcher überdestillirt. Aus diesem können die letzten Antheile von Wasser nicht mehr durch bloſse Destillation, sondern nur durch wasserentziehende Mittel entfernt werden, z. B. durch geschmolzenes Chlorcalcium, durch geglühte Pottasche, durch gebrannten Kalk etc., womit man den Alkohol in Berührung bringt, und wovon man ihn nachher abdestillirt.

Eigenschaften. Farbloses, dünnes Liquidum, von durchdringendem, angenehmem Geruch und brennendem Geschmack, spec. Gewicht = 0,7947 bei + 15°. Noch nicht bei — 100° erstarrend. Siedepunkt + 78°. Spec. Gewicht seines Gases = 1,6011. Leicht entzündlich und mit schwach leuchtender, nicht ruſsender Flamme verbrennend. Zieht Wasser aus der Luft an und ist mit Wasser nach allen Verhältnissen mischbar, und zwar unter Erwärmung und Zusammenziehung des Gemisches. Das Maximum der Contraction ist bei 100 Theilen oder 1 Atom Alkohol und 116,23 Th. oder 6 At. Wasser. 100 Volumtheile dieses Gemisches enthalten 53,939 Volumtheile Alkohol und 49,836 Volumtheile Wasser, also Contraction um 3,775 Volumtheile. Mit dem Wassergehalt erhöhen sich Siedepunkt und specifisches Gewicht.

Er ist, gleich dem Wasser, ein Lösungsmittel für sehr viele Substanzen; auch verbindet er sich, wie dieses, mit Salzen zu krystallisirenden Verbindungen. — Er ist die Ursache der berauschenden Wirkung gegohrener Getränke.

Zusammensetzung: $C^4 H^6 O^2$.

	Aequival.	Procente.
Kohlenstoff	— 4 —	52,22
Wasserstoff	— 6 —	13,01
Sauerstoff	— 2 —	34,77.

Aus dem Alkohol abgeleitete Producte.

Aus dem Alkohol kann durch Einwirkung von Sauerstoff, Salzbildern, Säuren u. s. w. eine groſse Reihe von sehr merkwürdigen Verwandlungsproducten hervorgebracht wer-

Digitized by Google

den. Die meisten lassen sich, zufolge ihrer Zusammensezzung und ihrer chemischen Eigenschaften, um 4 hypothetische organische Radicale gruppiren, als deren Verbindungen sie betrachtet werden können. Diese Radicale sind das *Aethyl*, das *Acetyl*, das *Formyl* und das *Elayl*.

I. Aethyl.

1. Aether.

Bildung. Durch Einwirkung von Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Arseniksäure, oder von wasserfreiem Zinkchlorür und einigen ähnlichen Metallchloriden, auf Alkohol bei einer Temperatur von ungefähr 140°, wobei der Alkohol in Wasser und Aether getheilt wird.

Darstellung. Ein Gemische von 9 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 5 Th. wasserhaltigem Alkohol von 85 Proc. Alkoholgehalt wird in einer mit gutem Kühlapparat versehenen Retorte bis zum Sieden, nämlich bis zu +140°, erhitzt, und während dessen durch eine Röhre im Tubulus der Retorte fortwährend gerade so viel Alkohol zugeleitet, als Flüssigkeit aus der Retorte abdestillirt. Das überdestillirte Product besteht aus Wasser und Aether, in der Retorte bleibt die Säure unverändert zurück, die auf diese Weise unendliche Mengen von Alkohol in Aether verwandeln kann.

Der erhaltene Aether enthält Alkohol, der unverändert mit verflüchtigt wurde, namentlich wenn durch zu raschen Zuflufs desselben die Temperatur viel unter +140° sank; er enthält ferner öfters schweflige Säure, wenn durch mangelnden Zuflufs von Alkohol die Temperatur in der Säure viel über 140° gestiegen und dadurch eine anfangende Zersetzung zwischen Aether und Säure eingetreten war. Beide Verunreinigungen werden durch Schütteln des Destillats mit kalihaltigem Wasser entfernt. Der von dem Wasser getrennte Aether wird nachher, zur Entfernung des darin aufgelösten Wassers, mit geschmolzenem Chlorcalcium oder gebranntem Kalk in Berührung gestellt und später davon abdestillirt.

Digitized by Google

Eigenschaften. Farbloses, dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Liquidum, von ganz eigenthümlichem, durchdringendem Geruch und Geschmack. Spec. Gewicht bei +20° =0,713. Sehr flüchtig, siedet schon bei +35°. Spec. Gewicht seines Gases =2,586. Erst weit unter dem Gefrierpunkt des Quecksilbers erstarrend. Höchst brennbar, mit leuchtender rufsender Flamme; in Gasform mit Luft gemengt höchst explosiv. Als Gas eingeathmet, bewirkt er Gefühl- und Bewufstlosigkeit.

Mit Wasser nicht mischbar; indessen löst Wasser etwas Aether ($\frac{1}{10}$), und Aether etwas Wasser ($\frac{1}{36}$) auf. Mit Alkohol nach allen Verhältnissen mischbar.

Zusammensetzung: C^4H^5O.

	Aequival.	Procente.
Kohlenstoff	— 4 —	64,91
Wasserstoff	— 5 —	13,48
Sauerstoff	— 1 —	21,61.

Aetherschwefelsäuren. Wird Aether allmählig, unter Vermeidung von Erhitzung, in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, oder läfst man, ebenfalls ganz allmählig zur Vermeidung aller Erhitzung, wasserfreien Alkohol den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure absorbiren, oder läfst man diese Säure sich mit trockenem, ölbildendem Gas, C^2H^2, sättigen, so entsteht eine krystallisirte, leicht schmelzbare, nicht rauchende, an der Luft zerfliefsliche Verbindung, welche $C^4H^4\dddot{S}^4$ ist. Läfst man sie an der Luft allmählig Feuchtigkeit anziehen, so verwandelt sie sich damit, indem sie zerfliefst, in eine Aetherschwefelsäure *(Aethionsäure)* $=\dot{H}^2+C^4H^5O\dddot{S}^4$, deren Salze mit Alkalien krystallisirbar und neutral sind und 2 At. Basis enthalten. Wird die mit Wasser vermischte Säure zum Sieden erhitzt, so zerfällt sie in Schwefelsäure und eine zweite Aetherschwefelsäure *(Isaethionsäure)* $=\dot{H}+C^4H^5O\dot{S}^2$. Eben so verhalten sich ihre Salze. Wird die Lösung des Barytsalzes erhitzt, so scheidet sich alle Baryterde als schwefelsaures Salz ab, und die Isaethionsäure bleibt aufgelöst. Sie bildet, wie die vorige, ein dickes, saures Liquidum und kann

Digitized by Google

ohne Zersetzung bis 150° erhitzt werden. Eben so wenig verändert sich ihre Lösung in Wasser beim Kochen. Ihre Salze sind krystallisirbar, Kalk-, Baryt- und Bleisalz sind löslich. Sie werden in Auflösung durch Kochen weder für sich, noch mit überschüssigem Alkali zersetzt, man kann daraus weder Aether noch Alkohol abscheiden.

2. Aethyl-Verbindungen.

Durch den Einflufs von nicht oxydirend wirkenden Sauerstoffsäuren auf den Alkohol wird derselbe getheilt in Wasser und in *Aethyloxyd*, welches mit der einwirkenden Säure in Verbindung tritt und dadurch eine grofse Anzahl von Alkoholarten hervorbringen kann, die an der Stelle des Wassers im gewöhnlichen Alkohol eine Säure enthalten. Diese sogenannten zusammengesetzten Aetherarten sind als den Fetten analoge, gepaarte Verbindungen zu betrachten, und nicht als Salze mit Aethyloxyd als Basis, da sie sich nicht wie wirkliche Salze mit anderen Salzen wechselseitig zersetzen lassen. Die mit 1 Atom Säure sind neutral, die mit 2 At. Säure sind sauer und bilden mit Basen Salze, analog z. B. der Benzoëschwefelsäure. Der mit der Säure verbundene Körper, das Aethyloxyd, $C^4H^5O = \dot{A}e$, ist nicht für sich isolirbar. Wird es durch die Einwirkung von starken Basen von der Säure getrennt, so nimmt es die Elemente von 1 Atom Wasser auf und kommt als Alkohol zum Vorschein. Es ist isomerisch mit dem Aether, der aber ein anderer Körper ist und die Elemente auf andere Weise verbunden enthalten mufs, da er nicht fähig ist, mit den Säuren solche zusammengesetzte Aetherarten oder mit Wasser Alkohol zu erzeugen.

Die Wasserstoffsäuren dagegen zersetzen sich mit dem Alkohol in der Weise, dafs daraus 2 Atome Wasser gebildet werden, indem das Radical der Säure mit dem Radical des Aethyloxyds, dem Aethyl, C^4H^5, in Verbindung tritt, und dadurch die dem Aethyloxyd analoge Haloïdverbindung bildet. Werden diese Haloïdverbindungen auf geeignete Weise mit einem Schwefel-Alkali in Berührung gebracht, so entsteht das analoge Schwefeläthyl.

Digitized by Google

In dem Folgenden sind die Aethyloxyd-Verbindungen vorläufig noch mit der früheren Benennungsweise bezeichnet. Nur die merkwürdigeren sind angeführt. Auch giebt es Säuren, deren Aetherarten bis jetzt noch nicht dargestellt werden konnten. — Die Aetherarten der meisten schwächeren Säuren können nur unter gleichzeitiger Mitwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure hervorgebracht werden.

1. *Schwefelsäure-Aether*, $C^4 H^6 O\dddot{S}$, ist nicht für sich bekannt. Die saure Verbindung, die sogenannte *Aether-* oder *Aethyloxyd-Schwefelsäure*, $\dot{H} + C^4 H^5 O \dddot{S}^2$, bildet sich allmählig in einem unter Vermeidung von Erhitzung gemachten Gemische von gleichen Gewichtstheilen Alkohol von 85 Proc. und Schwefelsäure. Zur Abscheidung der frei gebliebenen Schwefelsäure wird das Gemische nach 24 Stunden mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, das schwefelsaure Salz vom aufgelösten äthyloxydschwefelsauren Baryt abfiltrirt, und dieses durch vorsichtiges Abdampfen krystallisirt erhalten. Durch genaue Ausfällung seiner Lösung mit Schwefelsäure wird die saure Verbindung isolirt, die aber nur im leeren Raum ohne Wärme und nur bis zu einem gewissen Grad zu einer sehr sauren, dicken Flüssigkeit concentrirt werden kann. Wird sie im verdünnten Zustand erhitzt, so theilt sie sich in Schwefelsäure und Alkohol, im concentrirten in Schwefelsäure und Aether. Diese letztere Zersetzung erleidet sie auch in dem ursprünglichen, unverdünnten Gemische von Schwefelsäure und Alkohol, namentlich wenn das Verhältniſs von Säure und Alkohol wie 2:1 ist, und dieses Gemische bis zum Siedepunkt, d. h. bis zu 140°, erhitzt wird. Hierauf scheint vorzüglich die Bildung des Aethers bei seiner Bereitung zu beruhen.

Diese saure Verbindung bildet mit allen Basen meist krystallisirbare Salze, zusammengesetzt nach der Formel des leicht löslichen, gut krystallisirenden *Barytsalzes*, $= \dot{B}a + C^4 H^5 O \dddot{S}^2$. Man erhält sie wie das Barytsalz, oder durch wechselseitige Zersetzung dieses letzteren mit den

Digitized by Google

schwefelsauren Salzen der anderen Basen. Bei der Destillation mit Kalkhydrat geben sie schwefelsaures Salz und Alkohol. Die Aethyloxydschwefelsäure ist isomerisch mit der einen Aetherschwefelsäure, aber in ihren Eigenschaften wesentlich davon verschieden.

Schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol, $C^4H^5O\dddot{S}+C^4H^4\dddot{S}$ (schweres Weinöl), entsteht durch Destillation eines wasserfreien Alkalisalzes der vorhergehenden Verbindung, am besten in Vermischung mit gebranntem Kalk, oder auch durch Destillation eines Gemisches von 1 Th. Alkohol mit $2\frac{1}{2}$ Th. concentrirter Schwefelsäure. Farbloses Liquidum, von öliger Consistenz, aromatischem Geruch und Geschmack, 1,133 spec. Gewicht, 280° Siedepunkt, in Wasser wenig löslich. Mit Wasser erwärmt, zerfällt sie in Aethyloxydschwefelsäure, welche sich auflöst, und in *Aetherol*, C^4H^4 (leichtes Weinöl), welches sich als ein Oel, auf dem Wasser schwimmend, abscheidet. Zugleich aber hat sich ein mit dem Aetherol isomerischer Körper, das *Aetherin*, gebildet, welches im Aetherol aufgelöst ist und durch Abkühlung auskrystallisirt. Es bildet harte, farblose Prismen, in Wasser unlöslich, bei 110° schmelzbar und flüchtig. — Das Aetherol scheint der Körper zu sein, der in der krystallisirten Verbindung aus wasserfreier Schwefelsäure und Alkohol oder ölbildendem Gas enthalten ist (S. 124.).

2. *Salpetersäure-Aether*, $C^4H^5O\overset{\therefore}{\ddot{N}}$, entsteht, wenn man gleiche Gewichtstheile concentrirter Salpetersäure und Alkohol von 0,835 spec. Gewicht mit Zusatz von etwa $\frac{1}{50}$ Harnstoff destillirt. Ohne letzteren zerstören sich Säure und Alkohol unter heftiger Einwirkung und Bildung von Salpetrigsäure-Aether. Farbloses, angenehm riechendes, süfslich und brennend schmeckendes Liquidum, von 1,112 spec. Gewicht, 85° Siedepunkt, mit Wasser nicht mischbar, mit weifser Flamme brennbar, sein Gas beim stärkeren Erhitzen explodirend.

3. *Salpetrigsäure-Aether*, $C^4H^5O\dddot{N}$, entsteht beim Vermischen von liquider salpetriger Säure *) mit abgekühl-

*) Erhalten durch gelindes Erhitzen von 1 Th. Stärke mit

Digitized by Google

tem wasserhaltigen Alkohol, wobei sich der Aether sogleich abscheidet, oder indem man die Säure dampfförmig in den Alkohol leitet und den gasförmig weggehenden Aether durch gute Abkühlung condensirt. — Blafsgelbes, angenehm obstartig riechendes, sehr dünnflüssiges Liquidum von 0,947 spec. Gewicht und 16°,5 Siedepunkt, bei Sommertemperatur also gasförmig, mit Wasser nicht mischbar.

4. *Phosphorsäure-Aether*, $\dot{H}^2 + C^4 H^5 O \dddot{P}$, verhält sich wie eine Säure und bildet krystallisirende Salze. Entsteht beim Erwärmen eines Gemisches von syrupförmiger Phosphorsäure und Alkohol. Dicke, saure, mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Giebt beim stärkeren Erhitzen Alkohol, Aether und Weinöl.

5. *Ueberchlorsäure-Aether*, $C^4 H^5 O \ddddot{Cl}$, durch Destillation eines Gemenges von schwefelsaurem Aethyloxydkali und überchlorsaurem Baryt. Farbloses, angenehm riechendes Liquidum, schwerer als Wasser. Explodirt beim Erhitzen, zuweilen von selbst, mit der gröfsten Heftigkeit, daher seine Darstellung die gröfste Vorsicht erfordert.

6. *Kieselsäure-Aether*, $3 C^4 H^5 O + \dddot{Si}$, bildet sich durch wechselseitige Einwirkung von Alkohol und Kieselsuperchlorid. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit von 0,983 spec. Gewicht und 165° Siedepunkt. Verbrennt mit leuchtender Flamme und weifsem Rauch von Kieselsäure. Verwandelt sich mit Wasser allmählig in Alkohol und gelatinöse Kieselsäure.

7. *Kohlensäure-Aether*, $C^4 H^5 O \ddot{C}$, ist nur durch Einwirkung von Natrium auf Oxalsäure-Aether hervorzubringen. Farblose, dünne, angenehm riechende Flüssigkeit von 0,975 spec. Gewicht und 125° Siedepunkt, unlöslich in Wasser. — Wird eine Lösung von frisch geschmolzenem Kalihydrat in wasserfreiem Alkohol unter starker Abkühlung mit Kohlensäuregas gesättigt, so bildet sich ein in perlmutterglänzenden Blättern krystallisirendes Salz, wel-

---

10 Th. starker Salpetersäure und Condensation des Dampfes durch Abkühlung mit Eis.

Digitized by Google

ches aus $C^4H^5O\dot{\ddot{C}}+K\ddot{C}$ besteht und sich mit Wasser augenblicklich in Alkohol und Kali-Bicarbonat zerlegt. Es ist in Alkohol löslich, woraus es durch Zumischung von Aether krystallinisch gefällt wird.

8. *Oxalsäure-Aether*, $C^4H^5O\ddot{C}$, durch Destillation von 1 Th. zweifach-oxalsaurem Kali mit 1 Th. Alkohol und 2 Th. Schwefelsäure. Nachdem etwas Alkohol und gewöhnlicher Aether übergegangen sind, kommt der Oxaläther, der mit Wasser einige Mal gewaschen und dann für sich umdestillirt wird. — Farbloses Liquidum von schwachem, eigenem Geruch, 1,093 spec. Gewicht, 183° Siedepunkt, mit Wasser nicht mischbar, womit er sich aber bald in Oxalsäure und Alkohol verwandelt. Mit kaustischem Ammoniak verwandelt er sich in Alkohol und Oxamid *). In einer Lösung von Ammoniakgas in Alkohol verwandelt er sich in Oxaminsäure-Aether (Oxamethan) **).

9. *Oxaminsäure-Aether*, $C^4H^5O.C^4NH^2O^5$. Glänzende Prismen, bei 100° schmelzbar, bei 220° sublimirbar, in Wasser und Alkohol unverändert löslich; aber durch Kochen der Wasserlösung verwandelt er sich in Alkohol und zweifach-oxalsaures Ammoniumoxyd.

10. *Allophansäure-Aether*, $C^4H^5O.C^4H^3N^2O^5$, entsteht, wenn das Gas von wasserhaltiger Cyansäure in Alkohol geleitet wird. Farblose, geschmack- und geruchlose Prismen, in heifsem Wasser löslich. Zerfällt bei der Destillation in Alkohol und Cyanursäure. Die Allophansäure bildet sich nur auf diesem Wege; von dem Aether läfst sie sich auf andere Basen übertragen, sie ist aber nicht isolirbar. Getrennt von der Base zerfällt sie, unter Aufnahme der Elemente von 1 Atom Wasser, in Kohlensäure und Harnstoff. Sie enthält die Elemente von 2 At. Cyansäure und 3 At. Wasser.

11. *Weinsäure-Aether*, saurer, $\dot{H}+C^4H^5O\overline{T}r^2$, bildet sich bei längerer Erwärmung einer Lösung von Wein-

*) Vergl. Th. I. S. 111.

**) A. a. O. S. 112.

Digitized by Google

säure in Alkohol. Geruchlose Prismen von süfslich saurem Geschmack, an der Luft zerfliefslich, nicht flüchtig. Bildet mit Basen Salze. Ganz ähnlich ist der saure *Traubensäure-Aether.*

12. *Citronensäure-Aether*, $C^4 H^5 O \bar{C}i$, wird erhalten, wenn man in eine siedendheifse, gesättigte Lösung von Citronensäure in Alkohol Salzsäuregas bis zur Sättigung leitet. Klares, gelbliches Oel von schwachem Geruch und unangenehmem Geschmack, von 1,142 spec. Gewicht, mit Wasser nicht mischbar, in der Wärme leicht zersetzbar.

13. *Aconitsäure-Aether*, $C^4 H^5 O \bar{A}cn$, farbloses Liquidum von aromatischem Geruch, von 1,074 spec. Gewicht, bei 236° siedend unter Zersetzung.

14. *Aepfelsäure-Aether* bildet sich wie der Citronenäther, wird aber bei der Destillation der Flüssigkeit verwandelt in:

15. *Fumarsäure-Aether*, $C^4 H^5 O \bar{F}u$. Oelförmig, von Fruchtgeruch, schwerer als Wasser, damit nicht mischbar. Durch kaustisches Ammoniak verwandelt es sich in Alkohol und *Fumaramid*, $C^4 HO^2 . NH^2$, eine in glänzenden Blättern krystallisirende, in Wasser und Alkohol unlösliche Verbindung.

16. *Bernsteinsäure-Aether*, $C^4 H^5 O \bar{S}c$, wie der Citronenäther bereitet. Farblos, ölförmig, von schwachem Geruch, 1,036 spec. Gewicht und 214° Siedepunkt. In Wasser unlöslich. Verwandelt sich mit Ammoniak in Alkohol und Succinamid (S. 17.).

17. *Benzoësäure-Aether*, $C^4 H^5 O \bar{B}z$. Durch Destillation von Benzoësäure mit Alkohol und rauchender Salzsäure, oder durch Auflösen des Benzoyl-Acichlorids (S. 88.) in Alkohol. Farbloses, dickflüssiges, wohlriechendes Liquidum, von 1,054 spec. Gewicht, bei 209° unzersetzt destillirbar, in Wasser unlöslich, sich nicht damit zersetzend. Verwandelt sich bei 209° mit Ammoniakgas in Alkohol und Benzamid (S. 88.).

18. *Opiansäure-Aether*, $C^4 H^5 O \bar{O}p$, ist nur durch Einwirkung von schwefliger Säure auf ein Gemenge von Al-

Digitized by Google

kohol und Opiansäure hervorzubringen. Feine, geruchlose Prismen, schon in siedendem Wasser schmelzbar, darin unlöslich, in Alkohol löslich, sublimirbar.

19. *Stearinsäure-Aether*, $C^4H^5O\dot{H}\bar{S}tr$, durch Sättigen einer Lösung von Stearinsäure in Alkohol mit Salzsäuregas. Feine, glänzende Nadeln, geruch- und geschmacklos, bei 30° schmelzbar, wachsähnlich erstarrend, nicht flüchtig, in Wasser unlöslich.

20. *Margarinsäure-Aether*, $C^4H^5O\bar{M}gr$, wird wie der vorhergehende bereitet. Sehr glänzende Krystallblätter, ohne Geruch und Geschmack, bei 21°,5 schmelzbar, unverändert destillirbar.

21. *Elainsäure-Aether*, $C^4H^5O\bar{E}l$, farb- und geruchloses Oel, auf Wasser schwimmend.

22. *Elaïdinsäure-Aether*, $C^4H^5O\bar{E}d$, farb- und geruchloses Oel von 0,868 spec. Gewicht, bei 370° unzer setzt destillirbar.

23. *Oenanthsäure-Aether*, $C^4H^5O\bar{O}e$, macht einen Bestandtheil des Weins und Kornbranntweins aus und geht bei der Branntweinbereitung besonders zuletzt mit dem Fuselöl über; wird bei der Destillation der Weinhefe gewonnen. — Farblose, dünne Flüssigkeit von starkem, weinartigem Geruch, 0,862 spec. Gewicht und 225° Siedepunkt, in Wasser unlöslich.

24. *Valeriansäure-Aether*, $C^4H^5O\bar{V}l$, farbloses Liquidum von durchdringendem, obstähnlichem Geruch, 0,894 spec. Gewicht, 134° Siedepunkt, in Wasser unlöslich.

25. *Buttersäure-Aether*, $C^4H^5O\bar{B}u$, bildet sich augenblicklich und scheidet sich ab beim Vermischen einer Lösung von Buttersäure in gleich viel Alkohol mit Schwefelsäure. Farbloses, dünnes Liquidum von angenehmem Obstgeruch, 0,902 spec. Gewicht und 119° Siedepunkt, in Wasser wenig löslich. Durch Ammoniak verwandelt er sich in Butyramid (S. 63.).

26. *Zimmtsäure-Aether*, $C^4H^5O\bar{C}in$, farbloses Liquidum, von zimmtähnlichem Geruch, 1,13 spec. Gewicht und 260° Siedepunkt, in Wasser unlöslich.

Digitized by Google

27. *Anissäure-Aether*, $C^4H^5O\bar{A}n$, farblos, ölförmig, von Anisgeruch, schwerer als Wasser, bei 250° siedend, leicht zersetzbar.

28. *Chloranissäure-Aether*, $C^4H^5O.C^{16}H^6ClO^5$, entsteht, indem man in den vorigen trocknes Chlorgas leitet. Glänzende Prismen, leicht schmelzbar und sublimirbar, in Wasser unlöslich.

29. *Spirsäure-Aether*, $C^4H^5O\bar{S}p$, farbloses Oel von sehr angenehmem Geruch, schwerer als Wasser, siedet bei 225°, in Wasser wenig löslich. Verbindet sicht mit 1 Atomgewicht von Basen ohne Zersetzung zu Salzen.

30. *Anilsalpetersäure-Aether*, $C^4H^5O.C^{14}H^4O^4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, entsteht durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf stark abgekühlten Spirsäureäther. Aus der sauren Flüssigkeit wird er durch Wasser als ein Oel gefällt, welches allmählig zu gelben Krystallnadeln erstarrt. Bildet mit Basen ohne Zersetzung Salze.

31. *Lecanorsäure-Aether*, $C^4H^5O\bar{L}ec$, entsteht unmittelbar, wenn Lecanorsäure in Alkohol aufgelöst und die Lösung verdunstet wird. Feine Prismen ohne Geruch, bei 120° schmelzend, sublimirbar, in siedendem Wasser löslich. Verbindet sich ohne Zersetzung mit Basen.

32. *Schwefeläthyl*, C^4H^5S, wird am besten erhalten durch Einleiten von Chloräthylgas in eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium in Alkohol und Destillation. Aus dem alkoholhaltigen Destillat wird das Schwefeläthyl durch Wasser ausgeschieden. — Farbloses, dünnes Liquidum von sehr unangenehmem, durchdringendem Geruch, 0,825 spec. Gew. und 75° Siedepunkt. Verbrennt mit blauer Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. Das *Zweifach-Schwefeläthyl*, $C^4H^5S^2$, entsteht durch Destillation von Zweifach-Schwefelkalium mit äthyloxydschwefelsaurem Kali, beide in Auflösung. Sehr übel riechendes, farbloses Liquidum, eben so schwer wie Wasser, darin unlöslich, bei 151° siedend.

33. *Schwefelalkohol*, Aethyl-Sulfhydrat, Mercaptan, $C^4H^6S^2$, entsteht durch Destillation der vermischten con-

centrirten Auflösungen von Kalium-Sulfhydrat und äthyloxydschwefelsaurem Kali. Man vermischt nämlich 2 Th. Schwefelsäure mit 1 Th. Alkohol, sättigt nach 24 Stunden das Gemische mit $\dot{K}\ddot{C}$, löst darin eben so viel Kalihydrat auf, als $\dot{K}\ddot{C}$ verbraucht wurde, gieſst die Lösung vom $\dot{K}\dddot{S}$ ab, sättigt sie mit Schwefelwasserstoffgas und destillirt. — Sehr dünne, farblose, äuſserst übel riechende Flüssigkeit von 0,831 spec. Gewicht und 36° Siedepunkt. Mit Wasser nicht mischbar, sehr entzündlich.

Mit vielen Metalloxyden zersetzt sich das Mercaptan in der Art, daſs $\frac{1}{6}$ seines Wasserstoffs mit dem Sauerstoff des Oxyds Wasser, und die Hälfte des Schwefels ein Schwefelmetall bildet, welches mit dem Schwefeläthyl in Verbindung tritt zu festen Körpern, zusammengesetzt nach der Formel z. B. der Quecksilber-Verbindung $= C^4 H^5 S Hg S$. Diese entsteht, unter heftiger Erhitzung, wenn Quecksilberoxyd mit Mercaptan in Berührung kommt. Sie krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, farblosen Blättern, ist leicht schmelzbar und verwandelt sich mit Schwefelwasserstoff wieder in Mercaptan und $Hg S$, daher sie ein Mittel zur Reinigung des rohen Mercaptans darbietet.

34. *Selenäthyl*, $C^4 H^5 Se$, und *Telluräthyl*, $C^4 H^5 Te$, ersteres eine farblose, letzteres eine rothgelbe Flüssigkeit, mit Wasser nicht mischbar, höchst übel riechend und giftig, werden auf ähnliche Weise wie das Schwefeläthyl hervorgebracht. Der *Selenalkohol*, $C^4 H^6 Se^2$, verhält sich ganz analog dem Schwefelalkohol, riecht aber noch unerträglicher.

35. *Aethyl-Sulfocarbonat*, $C^4 H^5 S C''$, entsteht, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorkalium, wenn man Chloräthylgas in eine Alkohollösung von Kalium-Sulfocarbonat leitet (bereitet mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol und Schwefelwasserstoff und Sättigen mit Kohlensulfid). — Gelbes, ölförmiges Liquidum von knoblauchähnlichem Geruch, schwerer als Wasser, darin unlöslich. Mit Schwefelkalium bildet es Kalium-Sulfocarbonat und Schwefeläthyl.

Digitized by Google

36. *Aethyl-Oxysulfocarbonat*, saures, $\dot{H}+C^4H^5O\overset{\prime\prime}{C}^2$, richtiger $(\dot{H}+C^4H^5O\ddot{C}^2)+2(\overset{\prime}{H}+C^4H^5S\overset{\prime\prime}{C}^2)$. Wird in einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol bis zur Neutralisation Kohlensulfid aufgelöst und die Lösung allmählig bis 0° abgekühlt, so krystallisirt daraus ein in Wasser leicht lösliches Salz in farblosen Prismen, das *Kalium-Aethyl-Oxysulfocarbonat* *), $(\dot{K}+C^4H^5O\ddot{C}^2)+2(\overset{\prime}{K}+C^4H^5S\overset{\prime\prime}{C}^2)$. Aehnliche Salze bilden die anderen Basen; die unlöslichen werden durch wechselseitige Zersetzung mit dem Kaliumsalz gebildet.

Wird das Kaliumsalz mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, so scheidet sich das saure Aethyl-Oxysulfocarbonat in Gestalt eines untersinkenden, farblosen, stark riechenden Oels ab, das wiederholt und ohne es aufzurühren mit vielem kalten Wasser gewaschen wird. An der Luft verändert es sich rasch. Schon bei 24° fängt es an sich zu zersetzen, erhitzt sich von selbst zum Sieden und zerfällt in Alkohol und Kohlensulfid.

Das neutrale Aethyl-Oxysulfocarbonat, $C^4H^5O\ddot{C}+2C^4H^5S\overset{\prime\prime}{C}$, entsteht durch Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Kalium-Aethyl-Oxysulfocarbonat und Alkohol, Trennung des abgeschiedenen Jodkaliums und Schwefels und Zumischen von Wasser. — Farbloses, übelriechendes Liquidum, in Wasser untersinkend, von 210° Siedepunkt. Durch kaustisches Kali in Alkohol wird es in kohlensaures Kali und Mercaptan verwandelt.

37. *Chloräthyl*, C^4H^5Cl. Alkohol wird mit Salzsäuregas gesättigt, die Flüssigkeit in einem Gasapparat zum Sieden erhitzt, das sich entwickelnde Chloräthylgas zur Reinigung durch Wasser von 25° geleitet und dann in einem wenigstens bis zu 0° abgekühlten Gefäfs condensirt. — Farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, 0,921 spec. Gewicht und 11° Siedepunkt, also bei

*) Früher xanthogensaures Kali genannt, nachher als $\dot{K}\overset{\prime\prime}{C}+C^4H^5O\ddot{C}$ betrachtet.

Digitized by Google

gewöhnlicher Temperatur gasförmig. Brennt mit grüngesäumter Flamme und Bildung von Salzsäuregas. In Wasser wenig löslich. Durch kaustisches Kali in Alkohol wird es, unter Bildung von Chlorkalium, in Aetherol, C^4H^4, verwandelt.

38. *Bromäthyl*, C^4H^5Br, und *Jodäthyl*, C^4H^5I, entstehen auf dieselbe Weise, oder auch indem man unter Alkohol Phosphor mit Brom oder Jod in Berührung bringt und dann destillirt. Beide sind farblose, dem Chloräthyl ähnlich riechende, aber in Wasser untersinkende Flüssigkeiten, das erstere bei 40°, das zweite bei 70° siedend.

39. *Cyanäthyl*, $C^4H^5.C^2N$, wird durch Destillation eines Gemenges von Cyankalium und äthyloxydschwefelsaurem Kali erhalten. Farbloses, knoblauchähnlich riechendes, giftiges Liquidum von 0,787 spec. Gewicht und 82° Siedepunkt, mit Wasser nicht mischbar. Mit kaustischem Kali erwärmt, verwandelt es sich in Ammoniak und glycersaures Kali (S. 44 und 52.).

40. *Rhodanäthyl*, $C^4H^5.C^2NS^2$, durch Destillation concentrirter Lösungen von äthyloxydschwefelsaurem Kalk und Rhodankalium. Dem vorigen ähnlich riechendes Liquidum von 1,020 spec. Gewicht und 146° Siedepunkt, mit Wasser nicht mischbar.

II. Acetyl.

1. Aldehyd.

Bildung. Durch Einwirkung oxydirender Körper auf den Alkohol, wodurch zunächst 2 Aequivalente Wasserstoff daraus weggenommen werden und die Zusammensetzung des Aldehyds bleibt.

Darstellung. Ein Gemische von Alkohol, verdünnter Schwefelsäure und Mangansuperoxyd *) wird, unter guter Abkühlung des Kühlapparats, der Destillation unterworfen, so lange bis das Uebergehende anfängt sauer zu reagiren. Das Destillat, ein Gemenge von Aldehyd mit Wasser und

*) 4 Th. Weingeist von 80 Proc., 6 Th. Schwefelsäure, 4 Th. Wasser, 6 Th. gepulverter Braunstein.

Digitized by Google

mehreren anderen secundären Producten, wird im Wasserbade über sein gleiches Gewicht Chlorcalcium destillirt, bis die Hälfte übergegangen ist. Das Destillat wird mit seinem gleichen Volum Aether vermischt und das Gemische dann, unter starker Abkühlung, mit Ammoniakgas gesättigt. Dabei vereinigt sich der Aldehyd mit Ammoniak zu einem festen Körper, der sich in farblosen Krystallen aus dem Aether ausscheidet. Durch Destillation dieser Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure *), unter starker Abkühlung des Recipienten, wird der Aldehyd isolirt erhalten. Zur Befreiung von Wasser wird er bei einer Temperatur von höchstens +30° über wasserfreies Chlorcalcium destillirt.

Eigenschaften. Farblose, dünne Flüssigkeit von eigenthümlichem, erstickendem Geruch, siedet bei +22°, von 0,79 spec. Gewicht, sehr brennbar. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Verwandelt sich an der Luft, unter Sauerstoff-Absorption, in Essigsäure. Seine Lösung in Wasser, mit Kalihydrat erhitzt, wird braun und scheidet einen braunen harzähnlichen Körper ab; mit salpetersaurem Silberoxyd und ganz wenig Ammoniak erhitzt, reducirt sie das Silber, das sich als blanker Spiegel auf das Glas absetzt. Nach einiger Zeit verwandelt sich der Aldehyd, selbst in einem verschlossenen Gefäfs, in zwei andere mit ihm isomerische Körper, von denen der eine fest, krystallisirbar, geruchlos, der andere ein erst bei +2° erstarrendes Liquidum ist.

Zusammensetzung $= C^4 H^4 O^2$. Er kann betrachtet werden als $C^4 H^3 O \dot{H}$, das heifst als eine dem Alkohol analoge Verbindung der niedrigsten Oxydationsstufe eines hypothetischen Radicals, des *Acetyls*, $= C^4 H^3$, welches mit 3 Atomen Sauerstoff die Essigsäure bildet.

1. Das *Aldehydammoniak*, $C^4 H^4 O^2 NH^3$, bildet farblose, glänzende, rhombische Krystalle von schwachem Geruch, schmelzbar und unzersetzt destillirbar, in Wasser sehr

*) 2 Th. der Verbindung in 2 Th. Wasser gelöst, mit einem abgekühlten Gemische von 3 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Wasser.


Digitized by Google

leicht löslich. Es ist in kaustischem Kali ohne Zersetzung löslich, ist aber keine Base.

2. *Acetylige Säure*, $\dot{H}+C^4H^3O^2$. Wird wäſsriger Aldehyd mit Silberoxyd erwärmt, so entsteht, unter Reduction eines Theils des Oxyds, ein lösliches Silbersalz von dieser noch wenig bekannten Säure. Sie entsteht auch, in Begleitung von Aldehyd, in Form eines die Augen höchst reizenden Dampfes, wenn man schwammiges Platin oder dünnes Platinblech glühend über die Oberfläche von Alkohol oder Aether, also in den mit Luft gemengten Dampf derselben hält, wobei das Metall von selbst zu glühen fortfährt.

3. *Trigénsäure*, $\dot{H}+C^8H^6N^3O^3$, entsteht, unter lebhafter Entbindung von Kohlensäure, durch Einwirkung von wasserhaltiger Cyansäure auf Aldehyd. Kleine, farblose Prismen, in Wasser schwer löslich, nicht ohne Zersetzung schmelzbar, unter Bildung von Leukolin (S. 26.). Sie enthält die Elemente von 2 At. Cyansäure und 1 At. Aldehydammoniak.

4. *Thialdin*, $C^{12}H^{13}NS^4$, eine organische Base, entsteht durch Einleitung von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Aldehydammoniak, wobei es sogleich auskrystallisirt. Es bildet groſse, farblose, glänzende Krystalle, hat einen unangenehmen Geruch, schmilzt bei 43° und läſst sich mit Wasser überdestilliren. In Wasser wenig löslich, in Alkohol leicht löslich. Seine Salze mit Salzsäure und Salpetersäure sind wohl krystallisirbar. Es kann als Ammoniak, gepaart mit 2 At. vom Bisulfuret des Allyls, betrachtet werden. Mit Selenwasserstoff entsteht das ganz ähnliche *Selenaldin*.

2. Essigsäure.

Bildung. Aus Aldehyd durch unmittelbare Oxydation an der Luft. Aus Alkohol unter dem Einflusse oxydirender oder seine Oxydation an der Luft vermittelnder Körper. Reiner oder mit Wasser verdünnter Alkohol oxydirt sich für sich durchaus nicht zu Essigsäure.

1. Concentrirte Chlorsäure, mit Alkohol vermischt, verwandelt denselben unter Erhitzung und Chlorentwickelung in concentrirte Essigsäure.

Digitized by Google

2. Alkohol, mit schwarzem pulverförmigen Platin *) in Berührung gebracht, verwandelt sich, unter Erhitzung und unter Absorption von Sauerstoff aus der Luft, in concentrirte Essigsäure.

3. Aehnlich wie das Platin wirken gewisse organische Körper, durch deren Vermittelung verdünnter Alkohol bei einer Temperatur zwischen $+20^{\circ}$ und 30° Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und in Essigsäure übergeht. Daher die Fähigkeit eines jeden gegohrenen, also alkoholhaltigen Pflanzensaftes, sich an der Luft zu säuern. Auf diese Art entsteht der *Essig,* ein Gemenge von Essigsäure mit vielem Wasser und geringen Mengen zufälliger fremder Stoffe.

Gewinnung des Essigs. Durch freiwillige Säuerung von Wein, Bier, gegohrenen Obstsäften, besonders unter Zusatz von etwas Essig, in Gefäfsen, welche den Luftzutritt gestatten und warm stehen. Oder durch ähnliche Säuerung von gegohrener Bierwürze, oder von Gemischen von Branntwein mit Wasser und etwas Honig und Sauerteig etc. Am zweckmäfsigsten geschieht dies bei der sogenannten Schnellessigfabrication, wobei die zu säuernde Flüssigkeit, fast ganz in Oberfläche verwandelt, der Luft dargeboten wird, dadurch dafs man sie langsam durch ein mit Hobelspähnen von Buchenholz gefülltes, in den Wänden mit Luftlöchern versehenes hohes Fafs fliefsen läfst. Die Hobelspähne müssen zuvor mit Essig getränkt worden sein.

Durch Destillation des Essigs kann man die Essigsäure von den ihr beigemengten fremden Stoffen befreien, das Wasser aber läfst sich nicht dadurch von ihr trennen. Man scheidet es ab durch Sättigen der Säure mit einer Basis und Abdampfen.

Darstellung der Essigsäure. Durch Destillation von 1 Atomgewicht wasserfreiem essigsauren Natron mit 2 At. concentrirter Schwefelsäure ($=1:1,18$); oder auch durch Destillation eines innigen Gemenges von gleichen Theilen wasserfreiem essigsauren Bleioxyd und geschmolzenem zweifach-schwefelsauren Kali ($\dot{K}\dddot{S}+\dot{H}\dddot{S}$).

---

*) Vgl. Th. I, S. 179.

Digitized by Google

Eigenschaften. Farblose, durchdringend und angenehm sauer riechende, scharf sauer schmeckende, ätzende Flüssigkeit, von 1,063 spec. Gewicht, raucht schwach an der Luft, siedet bei +120°, ist entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme, krystallisirt bei +5° in glänzenden, durchsichtigen Blättern, und schmilzt dann erst wieder bei +16°. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Ein Gemische von gleichen Theilen Säure und Wasser hat ebenfalls 1,063 spec. Gewicht, ein Gemische von 77,2 Säure und 22,8 Wasser hat 1,097 spec. Gewicht.

Zusammensetzung: $\dot{H} + C^4 H^3 O^3$. Vergl. S. 5. Sie kann als die höchste Oxydationsstufe des Acetyls betrachtet werden. Die von 1,097 spec. Gew. enthält 3 At. Wasser.

Essigsaure Salze.

Essigsaures Kali, $\dot{K}\bar{A}c$. Schwer krystallisirbare, weifse, sehr zerfliefsliche Salzmasse.

Essigsaures Natron, $\dot{N}a\bar{A}c + 6\dot{H}$. Klare prismatische Krystalle, in trockner Luft verwitternd, leicht löslich.

Essigsaures Ammoniumoxyd, $\dot{N}H^4\bar{A}c$, im festen Zustand nur durch Sättigen von concentrirter Essigsäure mit Ammoniakgas zu erhalten. Beim Abdampfen seiner Lösung verwandelt es sich in ein saures Salz. Letzteres wird als eine strahlig krystallinische, zerfliefsliche, destillirbare Masse erhalten durch Destillation des Kalisalzes mit Salmiak.

Essigsaure Baryt-, Strontian- und *Kalkerde* sind krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche Salze.

Essigsaure Thonerde, $\dddot{Al}\bar{A}c^3$. Nicht krystallisirbare, gummiartige, sehr leicht lösliche, zusammenziehend schmekkende Masse.

Essigsaures Eisenoxydul, $\dot{F}e\bar{A}c$. Grüne, leicht lösliche Prismen. Das *Oxydsalz,* durch Sättigen von Essigsäure mit Eisenoxydhydrat, ist nicht krystallisirbar; seine Auflösung ist dunkel braungelb.

Essigsaures Zinkoxyd, $\dot{Z}n\bar{A}c + 3\dot{H}$. Durch Auflösen des Metalls in Essigsäure oder durch Fällung des essigsau-

Digitized by Google

ren Bleioxyds mit Zink. Groſse perlmutterglänzende, luftbeständige Krystalle. Seine Auflösung wird durch Schwefelwasserstoffgas vollständig gefällt.

Essigsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\bar{A}c + 3\dot{H}$. Bleizucker. Im Groſsen durch Auflösen von gemahlener Bleiglätte in destillirtem Essig. Farblose, glänzende, schwach verwitternde Prismen, von widerlich süſsem Geschmack, giftig. Leicht löslich, auch in Alkohol. Beim stärkeren Erhitzen schmilzt das wasserfreie Salz, unter Zersetzung von $\frac{1}{3}$ der Essigsäure in Kohlensäure und Aceton. Der erstarrte Rückstand ist $\dot{Pb}^3\bar{A}c^2$, in Wasser leicht löslich, aus der syrupdicken Lösung in perlmutterglänzenden Blättern krystallisirend. — Ein noch basischeres Salz, $= \dot{Pb}^3\bar{A}c$, entsteht durch Digestion der Bleizuckerlösung mit Bleioxyd, oder durch Vermischen derselben mit wenig Ammoniak. Sehr zarte, seidenglänzende Nadeln oder weiſse Masse. Die Lösung dieser beiden basischen Salze reagirt alkalisch und wird durch Kohlensäure in neutrales Salz verwandelt. Das basischste Salz, $= \dot{Pb}^6\bar{A}c$, entsteht durch Fällung der beiden letzteren mit kaustischem Ammoniak oder durch Digestion mit überschüssigem Bleioxyd. Weiſses, fein krystallinisches, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver.

Essigsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\bar{A}c + \dot{H}$. Dunkelgrüne, undurchsichtige, rhomboëdrische Krystalle. In Wasser schwer löslich. Krystallisirt bei niedriger Temperatur mit 5 At. Wasser in durchsichtigen blauen Krystallen, die sich schon bei $+30°$ in Krystall-Aggregate vom grünen Salz verwandeln. Der *Grünspahn,* $= \dot{Cu}\dot{H} + \dot{Cu}\bar{A}c\dot{H}^5$, wird erhalten durch Einwirkung von Essig oder sauren Weinträbern auf Kupferbleche. Blaue oder blaugrüne, fein krystallinische Massen, in Wasser nur partiell löslich, unter Abscheidung eines noch basischeren Salzes.

Essigsaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}\bar{A}c$. Feine, leichte, perlmutterglänzende Krystallblättchen; sehr schwer löslich. Zu erhalten direct oder durch wechselseitige Zersetzung von $\dot{K}\bar{A}c$ und $\dot{Hg}\ddot{\ddot{N}}$. Das *Oxydsalz* ist ebenfalls krystallisirbar, aber viel leichter löslich.

Digitized by Google

Essigsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\bar{A}c$. Glänzende, biegsame, dünne Nadeln, sehr schwer löslich, daher auch durch wechselseitige Zersetzung zu erhalten.

Essigsäure-Aether, $C^4H^5O\bar{A}c$, durch Destillation von 10 Th. krystallisirtem essigsauren Natron mit einem Gemische von 15 Th. Schwefelsäure und 6 Th. Weingeist von 80 Proc. Dünnflüssiges, sehr angenehm und erfrischend riechendes Liquidum, schwimmt auf Wasser, siedet bei $+74^{\circ}$, sehr brennbar. In 7 Th. Wasser löslich, verwandelt sich aber damit bald in Essigsäure und Alkohol. — Hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie Aldehyd.

3. Verbindungen des Acetyls mit Chlor und mit Schwefel.

1. *Chloracetyl*, $C^4H^3Cl^3$. Es entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl. Letzteres, bei Tageslicht in Chlorgas getropft, entzündet sich darin. Im Dunkeln verwandelt es sich in einem Ueberschufs von Chlorgas in Kohlensesquichlorid, C^2Cl^3. Läfst man aber Chlorgas mit vorwaltendem Chloräthylgas im Sonnenschein zusammentreten, so bildet sich eine flüchtige Flüssigkeit, welche $C^4H^4Cl^2$ ist, und welche sich, wenn unter einer Bedeckung von Wasser und im Sonnenschein noch ferner Chlorgas hineingeleitet wird, in Chloracetyl verwandelt. Farblose, dünne, angenehm riechende Flüssigkeit von 1,372 spec. Gewicht und 75° Siedepunkt. Bildet mit einer Lösung von Kali in Alkohol Chlorkalium und essigsaures Kali.

2. *Acetyl-Aci-Bichlorid*, $C^4H^3Cl^2O = 2C^4H^3Cl^3 + C^4H^3O^3$, entsteht durch Einwirkung von Chlorgas auf stark abgekühlten Aether ohne Mitwirkung von directem Sonnenlicht. Farbloses, aromatisch riechendes Liquidum von 1,50 spec. Gewicht, nicht ohne Zersetzung flüchtig, mit Wasser nicht mischbar, womit es sich aber allmählig in Essigsäure und Salzsäure verwandelt.

Unter dem Einflufs von Sonnenlicht entsteht aus abgekühltem Aether eine weiter unten angeführte, krystallisirende Verbindung $C^4Cl^5O = C^2O^3 + 5C^2Cl^3$. In nicht

Digitized by Google

abgekühltem Aether bewirkt eingeleitetes Chlorgas Entflammung.

3. *Acetyl-Biaci-Chlorid*, $C^4 H^3 Cl O^2 = C^4 H^3 Cl^3 + 2C^4 H^3 O^3$, entsteht, wenn man in stark abgekühlten Essigsäureäther bis zur Sättigung Chlorgas leitet. Farbloses, wie Essigsäure riechendes Liquidum von 1,30 spec. Gew., mit Wasser nicht mischbar, zersetzt sich im Sieden. Giebt mit Kali Chlorkalium und essigsaures Kali.

4. *Acetyl-Aci-Bisulfid*, $C^4 H^3 S^2 O = 2 C^4 H^3 S^3 + C^4 H^3 O^3$, bildet sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf erhitztes Acetyl-Acibichlorid. Farblose Prismen, von Chlorschwefel ähnlichem Geruch, bei 120° schmelzbar, in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich. Giebt mit Kali Schwefelkalium und essigsaures Kali.

Verwandlungsproducte der Essigsäure.

1. Chlor und Essigsäure.

Chloroxalsäure, $\dot{H} + C^4 Cl^3 O^3$ (Chloressigsäure), $= \dot{H} + (C^2 O^3 . C^2 Cl^3)$. Concentrirte Essigsäure, in kleiner Menge in ein grofses mit Chlorgas angefülltes Glasgefäfs geschüttet und dem Sonnenschein ausgesetzt, verwandelt sich in farblose Krystalle von Chloroxalsäure, die als eine mit Kohlensesquichlorid gepaarte Oxalsäure zu betrachten ist. Sie schmilzt bei 45° und destillirt bei 200° unverändert über, schmeckt scharf sauer, ist geruchlos und zerfliefst an der Luft. In ihren Salzen ist das Wasseratom durch 1 Atom einer anderen Basis vertreten. Das Silbersalz ist krystallisirbar, schwer löslich $= \dot{A}g \ddot{C} . C Cl^3$. Mit überschüssigem Kalihydrat erwärmt, verwandelt sich die Säure in Kohlensäure und Formylchlorid, $C^2 H Cl^3$.

Oxal-Aci-Quinquechlorid, $C^4 Cl^5 O$ (Chloräther), $= C^2 O^2 + 5 C^2 Cl^3$, entsteht, wenn Acetyl-Acibichlorid unter dem Einflufs von directem Sonnenlicht der Wirkung von trocknem Chlorgas ausgesetzt, oder Chlorgas im Sonnenschein in abgekühlten Aether geleitet wird (S. 141.). Farblose, stark riechende Krystalle, bei 69° schmelzbar, in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich.

Digitized by Google

2. Aceton.

Wird Essigsäure einer gewissen höheren Temperatur ausgesetzt, z. B. concentrirte Essigsäure in Dampfform durch ein schwach glühendes Rohr geleitet, besonders aber ein essigsaures Salz mit starker Basis bis zu dieser Temperatur erhitzt, so zerlegt sich die Säure in Kohlensäure und in Aceton $= C^6 H^6 O^2$. Am besten erhält man es durch Destillation eines Gemenges von 1 Th. gebranntem Kalk und 2 Th. krystallisirtem essigsauren Bleioxyd, und nachherige Rectification über Chlorcalcium.

Das Aceton (Essiggeist) ist eine farblose, durchdringend und eigenthümlich riechende, beifsend schmeckende, brennbare Flüssigkeit, von 0,792 spec. Gewicht und $+55^{\circ},6$ Siedepunkt. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. — Das Aceton soll eine Art Alkohol sein, $C^6 H^5 O\dot{H}$, welcher durch Einwirkung von Säuren in Wasser und einen Aether $= C^6 H^5 O$ (Oenyloxyd oder Mesityloxyd) zerlegt werde und ähnliche Verbindungen wie der Wein-Alkohol hervorbringe.

3. Kakodyl.

Bei der Destillation von trocknem essigsauren Kali mit arseniger Säure entsteht, unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und Wasser, ein flüchtiges, an der Luft sich von selbst entzündendes Liquidum, eine organische Verbindung, die als viertes Element Arsenik enthält und aus $C^4 H^6 As O$ besteht. Aus ihrem ganzen Verhalten geht hervor, dafs sie als das Oxyd eines dreifach zusammengesetzten Radicals zu betrachten ist, und dieses Radical ist wirklich isolirbar. In Bezug auf die Giftigkeit und den furchtbaren Geruch der meisten seiner Verbindungen hat es den Namen *Kakodyl* erhalten.

a. Kakodyl, $C^4 H^6 As$. Man erhält es durch wiederholte Digestion des Kakodylchlorürs mit Zink bei 110° und Ausziehen des gebildeten Zinkchlorürs mit Wasser. Nach dem Trocknen über Aetzkalk wird es in einer mit Kohlensäure gefüllten, luftdicht verschlossenen, gebogenen Röhre

Digitized by Google

durch Destillation und mehrmalige Krystallisation bei —6° gereinigt.

Es ist eine wasserhelle, ätherartige, ekelhaft riechende, bei —5° in glänzenden Prismen krystallisirende Flüssigkeit. Entzündet sich von selbst an der Luft und in Chlorgas, unter Verbreitung dicker, weifser Dämpfe. Sinkt in Wasser unter, darin unlöslich; löslich in Aether und Alkohol. Vereinigt sich direct mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor etc. zu den folgenden Verbindungen. Bei ungefähr 600° zerfällt es vollständig in Arsenik und in ölbildendes Gas und Grubengas. — Es hat die Zusammensetzung einer Verbindung von Acetyl mit Arsenikwasserstoff $= C^4 H^3 + AsH^3$.

b. Kakodyloxyd, $C^4 H^6 As + O$ (Alkarsin). Entsteht durch Destillation eines trocknen Gemenges von gleichen Theilen essigsaurem Kali und arseniger Säure. Es geht, verunreinigt durch metallisches Arsenik, Essigsäure und Aceton, welche darauf schwimmen, in die Vorlage über. Durch Waschen mit luftfreiem Wasser, unter sorgfältiger Vermeidung des Luftzutritts, und nachherige Destillation über Aetzkalk in einem mit Wasserstoffgas angefüllten Gefäfs, wird es rein erhalten.

Das Kakodyloxyd entsteht ferner durch directe Oxydation des Kakodyls bei langsamem Luftzutritt, so wie durch Reduction der Kakodylsäure vermittelst phosphoriger Säure.

Es ist eine dem Kakodyl sehr ähnliche Flüssigkeit, von höchst widerwärtigem Geruch, die sich an der Luft von selbst entzündet und mit weifser Flamme und starkem Rauch verbrennt. Schwerer als Wasser, damit nicht mischbar. Siedepunkt $= 150°$. Erstarrt erst bei —23°. Höchst giftig.

Das Kakodyloxyd vereinigt sich mit Säuren und mit Salzen. Beim Vermischen einer Lösung desselben in Alkohol mit einer Quecksilberchloridlösung entsteht ein weifser, in heifsem Wasser löslicher und daraus krystallisirbarer Niederschlag, der eine Verbindung von Kakodyloxyd mit 2 Atomen Quecksilberchlorid ist. Sie ist geruchlos. Mit Chlorwasserstoffsäure giebt sie Quecksilberchlorid und Chlorkakodyl.

Digitized by Google

c. Kakodylsäure, $\dot{H} + C^4 H^6 As O^3$ (Alkargen). Kakodyl oder Kakodyloxyd, unter Wasser der langsamen Einwirkung der Luft ausgesetzt, oxydiren sich zu Kakodylsäure. Sie krystallisirt in grofsen, farblosen Prismen, ist geruchlos, nicht giftig, schmelzbar, in Wasser und Alkohol löslich. Durch Zinnchlorür wird sie zu Kakodylchlorür, durch phosphorige Säure zu Kakodyloxyd reducirt.

d. Kakodylsulfuret, $C^4 H^6 As + S$, entsteht unmittelbar aus Schwefel und Kakodyl, oder durch Destillation des Chlorkakodyls mit Schwefelkalium. Aetherartige, stark lichtbrechende, höchst widrig riechende Flüssigkeit, die an der Luft nicht raucht, in Wasser untersinkt, darin unlöslich ist. Verwandelt sich mit Chlorwasserstoffsäure in Schwefelwasserstoff und Chlorkakodyl.

e. Kakodylsulfid, $2 C^4 H^6 As + 5 S$, entsteht, wenn man Schwefel in Kakodyl oder Kakodylsulfuret auflöst. Wird durch Krystallisation aus Aether gereinigt. Krystallisirt in farblosen Prismen, riecht wie Asa foetida, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich, schmilzt bei $+43°$ und zerlegt sich bei der Destillation in Schwefel und das Sulfuret.

f. Kakodylchlorür, $C^4 H^6 As + Cl$, wird durch Digestion des Kakodyloxyds mit Chlorwasserstoffsäure, oder durch langsame Einwirkung von Chlor auf Kakodyl erhalten. Farbloses, ätherartiges, an der Luft nicht rauchendes Liquidum, von äufserst durchdringendem und reizendem Geruch. In Wasser unlöslich, darin untersinkend, leicht entzündlich. Es vereinigt sich mit Chlorüren von Metallen. — Aehnliche Verbindungen bilden Brom und Jod.

g. Kakodylcyanür, $C^4 H^6 As + C^2 N$, entsteht durch Destillation von concentrirter Cyanwasserstoffsäure, oder einer Auflösung von Cyanquecksilber mit Kakodyloxyd. In letzterem Falle scheidet sich Quecksilber ab und es bildet sich zugleich ein höheres Kakodyloxyd. — Krystallisirt in diamantglänzenden Prismen von ungewöhnlicher Gröfse, höchst flüchtig und heftig riechend, in Wasser unlöslich, bei $+33°$ schmelzbar, beim Erstarren krystallisirend. Ist die giftigste unter diesen Verbindungen.

Digitized by Google

III. Formyl.

1. Ameisensäure.

Bildung. Durch die unten näher anzugebende Wirkung von Chlor, Brom, Jod auf Alkohol entstehen Körper, welche als die Verbindungen des Ameisensäure-Radicals oder *Formyls*, $= C^2 H$, mit diesen Salzbildern zu betrachten sind. Mit Alkalien zerfallen sie in ein Haloïdsalz und in Ameisensäure, eine Säure, welche in den Ameisen fertig gebildet vorkommt.

Dieselbe entsteht ferner aus den meisten Pflanzenstoffen durch die Einwirkung oxydirender Mittel. Traubenzucker z. B., mit Wasser und Bleisuperoxyd erwärmt, zerfällt geradeauf in Wasser, Kohlensäure und Ameisensäure, welche letztere mit Bleioxyd in Verbindung treten. Sie entsteht durch wechselseitige Zersetzung von Cyankalium mit Wasser (Th. I. S. 94.) durch Berührung von Cyanwasserstoffsäure mit starken Säuren, durch Zersetzung der Oxalsäure in höherer Temperatur (Th. I. S. 59.). Ueber die Bildung von Formyl-Verbindungen aus Elayl- und Methyl-Verbindungen siehe bei diesen.

Darstellung. Durch Destillation von Ameisen mit Wasser und nachherige Concentration der verdünnten Säure wie bei der Essigsäure. Am zweckmäfsigsten durch Destillation eines Gemenges von Weinsäure, oder Stärke, Zucker u. dgl. mit verdünnter Schwefelsäure und Mangansuperoxyd oder zweifach-chromsaurem Kali*). Die überdestillirte, sehr verdünnte Säure wird mit einer Basis gesättigt und das trockne Salz mit nicht ganz concentrirter Schwefelsäure destillirt. Zur Darstellung der höchst concentrirten Säure wird das zerriebene trockne Bleisalz in einem geeigneten Apparat durch trocknes Schwefelwasserstoffgas zersetzt.

Eigenschaften. Farblose, schwach rauchende, höchst stechend riechende Flüssigkeit, unter 0° krystallisirend, von

*) 10 Th. Stärke, 37 Braunsteinpulver, 30 Schwefelsäure, 30 Wasser, in einem geräumigen Gefäfs, und anfänglich sehr gelindes Erwärmen, wegen leichten Uebersteigens.

Digitized by Google

1,2353 spec. Gewicht, +100° Siedepunkt; in Dampfform brennbar. Höchst ätzend, auf der Haut Blasen ziehend. Mit Wasser mischbar. Mit 2 Atomen basischem Wasser hat sie +106° Siedepunkt, 1,1104 spec. Gewicht und erstarrt noch nicht bei —15°.

Zusammensetzung: $\dot{H} + C^2HO^3 = \dot{H}\overline{Fo}$.

Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, theilt sich die Ameisensäure in Wasser und Kohlenoxydgas. Mit Quecksilberoxyd oder Silberoxyd erwärmt, verwandelt sie sich gänzlich in Wasser und Kohlensäure, unter Reduction des Metalls.

Ameisensaure Salze.

Die *ameisensauren Alkalien* sind krystallisirbare, an der Luft zerfliefsliche Salze. Das *Ammoniumoxydsalz,* $N\dot{H}^4 + C^2HO^3$, in Dampfform durch ein schwach glühendes Rohr geleitet, zerfällt in Cyanwasserstoffsäure und Wasser.

Ameisensaure Baryt-, Strontian-, Kalk- und Talkerde krystallisiren in glänzenden, luftbeständigen Prismen.

Ameisensaures Bleioxyd, $\dot{P}b\overline{Fo}$, krystallisirt, ohne Krystallwasser, in sehr glänzenden, schwerlöslichen Prismen; in Alkohol unlöslich.

Ameisensaures Quecksilberoxyd, $\dot{H}g\overline{Fo}$, weifse, krystallinische Masse. Seine Auflösung verwandelt sich bei der geringsten Erwärmung in eine aus glänzenden Krystallschuppen bestehende Masse von Oxydulsalz, unter Entwickelung von Kohlensäure und Ameisensäure. Beim weiteren Erwärmen zerlegt sich auch das Oxydulsalz in Metall, Kohlensäure und Ameisensäure.

Ameisensäure-Aether, $C^4H^5O\overline{Fo}$. Durch Destillation von 7 Th. trocknem ameisensaurem Natron mit einem Gemische von 10 Th. Schwefelsäure und 6 Th. Alkohol von 90 Proc. — Wasserhelles, durchdringend gewürzhaft riechendes Liquidum, siedet bei +55°, schwimmt auf Wasser, ist in 10 Th. Wassers löslich.

2. Chloral.

Bildung. Durch lange fortgesetzte Einwirkung von Chlorgas auf wasserfreien Alkohol, wobei 5 Aequiv. Was-

Digitized by Google

serstoff als Chlorwasserstoff weggehen und 3 Aequiv. Chlor in die Zusammensetzung aufgenommen werden. Ferner durch Destillation eines Gemenges von Stärke, Braunstein und Salzsäure.

Eigenschaften. Farbloses, dünnes Liquidum, von eigenthümlichem stechendem Geruch, reizt die Augen zu Thränen, 1,502 spec. Gewicht, +94° Siedepunkt. Verwandelt sich nach einiger Zeit, unabhängig vom Luftzutritt und ohne Abscheidung eines anderen Körpers, in einen weifsen, porzellanähnlichen, in Wasser unlöslichen, isomerischen Körper. In wenigem Wasser löst es sich auf und erstarrt damit gleich nachher zu einem durchscheinenden, krystallinischen Hydrat. Dasselbe ist in Wasser löslich und unzersetzt destillirbar. Mit kaustischem Kali erwärmt, bildet es Formylchlorid und ameisensaures Kali.

Zusammensetzung: $C^4 H O^2 Cl^3$; am wahrscheinlichsten zu betrachten als eine Verbindung von Formylchlorid mit Oxaloxyd $= C^2 H Cl^3 + C^2 O^2$.

Chloralhydrat mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, verwandelt sich in *Chloralid*, $C^6 H Cl^3 O^3 = 2 C^2 H Cl^3 + 3 C^2 O^2$. Farblose, schwach riechende, glänzende Prismen, bei 114° schmelzbar, bei 200° flüchtig, in Alkohol löslich. Verhält sich zu Kali wie das Chloral.

Verdünnter Alkohol liefert mit Chlor Salzsäure und Aldehyd, welcher theilweise in Essigsäure übergeht. Alkohol von ungefähr 85 Proc. Alkoholgehalt bildet mit Chlor den sogenannten *schweren Salzäther*, ein in Wasser untersinkendes, aromatisch riechendes Liquidum, welches ein Gemenge von mehreren Körpern ist. Wird er in einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol gelöst und Wasser zugemischt, so scheidet sich Formylchlorid ab.

Brom verhält sich zu Alkohol wie Chlor.

3. Formylchlorid.

Darstellung. Durch Destillation des Chlorals mit einem Alkali, oder des Alkohols mit dem 24fachen Volumen einer gesättigten Auflösung von Chlorkalk in Wasser.

Eigenschaften. Farbloses, ätherartig und süfslich rie-

Digitized by Google

chendes und schmeckendes Liquidum, von 1,48 spec. Gew. und +61° Siedepunkt. Sein Dampf eingeathmet wirkt betäubend. In Wasser unlöslich, an der Luft nicht entzündlich, durch Säuren nicht zersetzbar. Mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol bildet es langsam ameisensaures Kali und Chlorkalium. Chlorgas hineingeleitet, während es siedet, verwandelt es in Salzsäure und Kohlenchlorid, $C Cl^2$ (Th. I. S. 30.).

Zusammensetzung: $C^2 H Cl^3$.

		Aequival.		
Kohlenstoff	—	2	—	10,08
Wasserstoff	—	1	—	0,84
Chlor	—	3	—	89,08

Auf ähnliche Weise entsteht und verhält sich das *Formylbromid*, $= C^2 H Br^3$.

4. Formyljodid.

Darstellung. Man sättigt Alkohol mit Jod und mischt nach und nach bis zur Entfärbung eine concentrirte Lösung von Kalihydrat hinzu. Das gebildete Formyljodid setzt sich zum Theil sogleich ab, zum Theil bleibt es mit dem entstandenen Jodkalium aufgelöst, aus welchem letzteren man durch vorsichtig eingeleitetes Chlorgas und neuen Zusatz von Kali eine neue Menge von Formyljodid bilden kann, worauf das noch aufgelöste durch Wasser gefällt wird.

Eigenschaften. Krystallisirt aus seiner Lösung in Alkohol oder Aether in dünnen, glänzenden, schwefelgelben Tafeln, riecht intensiv safranähnlich, in Wasser unlöslich, bei +100° sublimirbar. Verhält sich zu Alkalien wie das vorhergehende. Mit Quecksilberoxyd erwärmt bildet es, unter heftiger Erhitzung, Jodquecksilber, Ameisensäure und Kohlensäure.

Zusammensetzung: $C^2 H I^3$. Enthält nur 0,255 Proc. Wasserstoff.

IV. Elayl.

Bildung. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol bei einer Temperatur von 165°, wobei er in Was-

Digitized by Google

ser und Elaylgas (ölbildendes Gas) getheilt wird. Um es darzustellen wird Schwefelsäure mit so viel Wasser verdünnt, dafs ihr Siedepunkt 165° wird, und in die siedende Säure ein feiner Strom von Alkoholgas, von 80 Procent Alkoholgehalt, hineingeleitet, mit der Vorsicht, dafs fortwährend nicht mehr oder weniger Alkohol hinzukommt, als Wasser abdestillirt. Erhöht sich die Temperatur bis über 170°, so bilden sich andere Zersetzungsproducte, namentlich schweflige Säure, Kohlensäure und Kohlenoxydgas, und die Masse färbt und verdickt sich durch Abscheidung einer schwarzen Humin-Verbindung, wie es, besonders zuletzt, geschieht, wenn zur Bereitung des Elaylgases unmittelbar ein Gemische von Alkohol mit dem mehrfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird.

Dieses Gas entsteht ferner, gemengt mit anderen Producten, bei der trocknen Destillation der Steinkohlen, der fetten Oele, der Harze etc. (Vgl. Th. I. S. 26 und 27.)

Eigenschaften. Farbloses Gas, von schwachem, eigenthümlichem Geruch, von 0,968 spec. Gewicht, bei —100° zu einem Liquidum condensirbar, mit leuchtender Flamme brennbar, in Wasser wenig löslich. Vereinigt sich mit Schwefelsäure zu der Verbindung S. 124 *).

Zusammensetzung: $C^2 H^2$.

Elayl-Verbindungen.

Elaylchlorür, $C^2 H^2 Cl$. Entsteht durch Vereinigung gleicher Volumina Chlorgas und Elaylgas, auch durch Einleiten von Elaylgas in liquides Antimonchlorid und nachherige Destillation.

Farbloses Liquidum von eigenem, ätherischem Geruch und süfslichem Geschmack, in beiden sehr ähnlich dem Formylchlorid und Kohlenchlorid; von 1,247 spec. Gewicht, 82° Siedepunkt, mit Wasser nicht mischbar, nicht zersetzbar durch concentrirte Schwefelsäure oder trocknes Kalihy-

*) Vgl. ferner Th. I. S. 26 und 27, wo specifisches Gewicht und die Angabe, dafs es nicht condensirbar sei, zu berichtigen sind.


Digitized by Google

drat. Bei Siedhitze oder im Sonnenschein wird es in Berührung mit Chlorgas in Kohlensesquichlorid verwandelt.

Elaylbromür und *Elayljodür* entstehen auf ähnliche Weise direct; letzteres am besten bei einer Temperatur von 50°. Das Bromür ist liquid, das Jodür krystallisirt in farblosen, stark riechenden Prismen, in Elaylgas sublimirbar.

Elayl-Formylchlorür, Acetylchlorür, $C^4 H^3 Cl = C^2 H^2 + C^2 H Cl$? entsteht, unter Bildung von Chlorkalium, wenn Elaylchlorür in einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol gelöst und die Lösung nach einiger Zeit erwärmt wird. Farbloses Gas von zwiebelähnlichem Geruch, bei —17° condensirbar, in Wasser wenig löslich.

Elayl-Formylchlorid, Acetylchlorid, $C^4 H^3 Cl^3 = C^2 H^2 + C^2 H Cl^3$? entsteht durch Einleiten des vorhergehenden Gases in Antimonsuperchlorid, oder durch Sättigen von Elaylchlorür mit Chlorgas ohne Wärme und Licht. Farbloses Liquidum von dem Geruch des Elaylchlorürs, 1,442 spec. Gew., 115° Siedepunkt, mit Wasser nicht mischbar.

Elayl-Kohlenchlorür, Formylchlorür, $C^2 H Cl = C^2 H^2 + C^2 Cl^2$? entsteht, unter Bildung von Chlorkalium, wenn das vorhergehende in einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol gelöst wird. In Wasser untersinkendes, durch Kali nicht zersetzbares Liquidum von 35° Siedepunkt.

Elayl-Kohlenchlorid, Formylsuperchlorür, $C^2 H Cl^3 = C^2 H^2 + C^2 Cl^4$? entsteht, wenn in Elayl-Formylchlorid bei Ausschlufs des Lichts so lange Chlorgas geleitet wird, als sich noch Salzsäure bildet. Farbloses Liquidum von 1,576 spec. Gewicht, 135° Siedepunkt, mit Wasser nicht mischbar.

Elaylsulfurete. Durch wechselseitige Zersetzung von Elaylchlorür mit Einfach- oder Zweifach-Schwefelkalium läfst sich ein Elaylsulfuret, $C^2 H^2 S$, und ein Elaylbisulfuret, $C^2 H^2 S^2$, hervorbringen. Beide sind weifse, in Wasser unlösliche, in der Wärme leicht zersetzbare, pulverförmige Körper.

Elayl-Platinverbindungen. Durch Erwärmen von Platinchlorür mit Alkohol wird ersteres in ein schwarzes Pul-

Digitized by Google

ver verwandelt, welches ein Gemenge von metallischem Platin mit Elaylplatin zu sein scheint. Es besitzt die Fähigkeit, aus der Luft ein aufserordentlich grofses Volumen Sauerstoffgas zu condensiren, daher seine Eigenschaft, beim Erhitzen mit einer schwachen Explosion zu verbrennen, mit Wasserstoffgas glühend zu werden, Alkohol in Essigsäure, Oxalsäure in Kohlensäure zu verwandeln.

Durch Erwärmen von Alkohol mit Platinchlorid entsteht ein Elayl-Platinchlorür, eine Verbindung, die für sich aufserordentlich leicht zersetzbar und schwer zu isoliren ist, die aber mit den Chloriden der Alkalien krystallisirende Verbindungen bildet. Das *Kaliumsalz*, $K\,Cl + (2\,Pt\,Cl + C^2H^2)$, erhält man, wenn man die Auflösung von Platinchlorid in Alkohol mit etwas Salzsäure und Chlornatrium versetzt, einige Zeit lang erwärmt und dann mit kohlensaurem Kali sättigt. Die Verbindung krystallisirt in regelmäfsigen, citrongelben Prismen, wird am Licht schwarz, verbrennt beim Erhitzen mit Flamme; ihre Auflösung wird beim Kochen zersetzt.

Die beiden folgenden Reihen von Verbindungen, wiewohl anderen Ursprungs als die vorhergehenden, sind diesen so vollkommen analog, dafs sie am natürlichsten im Zusammenhange mit jenen abgehandelt werden. Die Radicale, die in ihnen angenommen werden können, sind das *Methyl* und das *Amyl*.

V. Methyl.

Methylalkohol.

Bildung. Er macht, nächst der Essigsäure, den merkwürdigsten Bestandtheil des Holzessigs aus *). Er wird auch gebildet bei der Destillation von Cellulose mit Kalihydrat (S. 36.). Sein Aether, in Verbindung mit Spirsäure, macht den Hauptbestandtheil des flüchtigen Oels der Gaultheria procumbens aus, woraus er durch Destillation mit der Lösung eines Alkali's erhalten wird (S. 96.).

---

*) Siehe eigenthümliche Producte von der Zersetzung in höherer Temperatur S. 159.


Digitized by Google

Darstellung. Aus Holzessig, nur im Grofsen ausführbar, indem man denselben, am besten nach vorhergehender Sättigung mit Kalkhydrat, destillirt, wobei das zuerst übergehende flüchtigere Destillat den Methylalkohol enthält, aber noch verunreinigt mit anderen flüchtigen Producten. Nach abermaliger Destillation über gebrannten Kalk wird er mit überschüssigem Chlorcalcium in Berührung gestellt und die Masse im Wasserbade destillirt, wobei jene flüchtigen Beimengungen abdestilliren und der Methylalkohol mit Chlorcalcium verbunden zurückbleibt. Durch Zumischung von Wasser und Destillation wird er davon abgeschieden und durch wiederholte Destillation über gebrannten Kalk gereinigt.

Eigenschaften. Dünnflüssiges, farbloses Liquidum, von eigenem, alkoholähnlichem Geruch und brennendem Geschmack, 0,798 spec. Gewicht, 65° Siedepunkt, brennbar, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Vereinigt sich mit wasserfreier Baryterde und mit Chlorcalcium zu krystallisirenden, durch Wasser leicht zersetzbaren Verbindungen.

Zusammensetzung: $C^2 H^4 O^2 = C^2 H^3 O \dot{H}$.

Er ahmt in allen seinen Verhältnissen vollkommen den Weinalkohol nach. Durch Einwirkung von Säuren wird daraus 1 Atom Wasser ausgeschieden und dafür 1 Aequivalent Säure aufgenommen, woraus eine ähnliche grofse Reihe von Verbindungen hervorgeht, wie aus dem Weinalkohol, aus denen durch die Hydrate der Alkalien wieder Methylalkohol regenerirt wird. Durch schwarzes Platinpulver wird er in Wasser und Ameisensäure verwandelt, wie überhaupt durch oxydirende Einflüsse und durch Einwirkung der Salzbilder Formyl-Verbindungen daraus entstehen.

Methyläther.

Darstellung. Durch Destillation von Methylalkohol mit dem vierfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure.

Eigenschaften. Aetherartig riechendes, farbloses Gas, noch nicht bei —16° condensirbar, von 1,617 spec. Gew., brennbar, mit Chlorgas heftig explodirend. Wasser absorbirt davon sein 37faches Volumen.

Zusammensetzung: $C^2 H^3 O$. Isomerisch mit Weinal-

Digitized by Google

kohol und mit Methyloxyd, von letzterem aber durch die Unfähigkeit, mit Säuren Verbindungen einzugehen, verschieden.

Methyl-Verbindungen.

1. *Schwefelsäure-Methyläther*, $C^2H^3O\dddot{S}$, wird durch Destillation von Methylalkohol mit dem 8fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure erhalten. Farblose, ölige Flüssigkeit von knoblauchähnlichem Geruch, 1,324 spec. Gew., 188° Siedepunkt. Zersetzt sich mit kaltem Wasser langsam, mit kochendem sogleich, in Methylalkohol und die saure Verbindung $C^2H^3O\dddot{S}+\dot{H}\dddot{S}$, die auch beim blofsen Vermischen von Methylalkohol mit 2 Th. Schwefelsäure erhalten wird. Krystallisirt beim vorsichtigen Verdunsten in farblosen, sauren Prismen; bildet mit Basen krystallisirende Doppelsalze. Kalk-, Baryt- und Bleisalz sind leicht löslich.

2. *Salpetersäure-Methyläther*, $C^2H^3O\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, bildet sich beim Vermischen von 1 Th. Salpeter mit $\frac{1}{2}$ Th. Methylalkohol und 1 Th. Schwefelsäure, wobei sich die Masse so erhitzt, dafs der Aether von selbst überdestillirt. Wird dagegen Methylalkohol mit Salpetersäure destillirt, so wird ersterer zerstört unter Bildung von Ameisensäure. — Farbloses, schwach ätherartig riechendes Liquidum, von 1,182 spec. Gewicht und 66° Siedepunkt. Sein Gas, bis zu 150° erhitzt oder angezündet, explodirt. In Wasser unlöslich.

3. *Oxalsäure-Methyläther*, $C^2H^3O\dddot{C}$. Durch Destillation von gleichen Theilen Methylalkohol, Schwefelsäure und Oxalsäure. Krystallisirt in farblosen, rhomboidalen Tafeln, von schwachem Geruch, 51° Schmelzpunkt, 161° Siedepunkt. In Wasser löslich, womit er sich beim Erhitzen sogleich in Oxalsäure und Methylalkohol zerlegt.

4. *Oxaminsäure-Methyläther*, $C^2H^3O.C^4H^2NO^5$, entsteht durch Erwärmen des vorigen in trocknem Ammoniakgas bis zum Schmelzen. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Würfeln, isomorph mit dem Oxaminsäure-Weinäther.

5. *Essigsäure-Methyläther*, $C^2H^3O\overline{A}c$, ist in dem

rohen Holzgeist enthalten; wird wie der Essigsäure-Weinäther bereitet. Farblos, dünnflüssig, angenehm ätherartig riechend, von 0,92 spec. Gewicht, 58° Siedepunkt, in 2 Th. Wassers löslich. Hat dieselbe procentische und Atom-Zusammensetzung und in Gasform dasselbe specifische Gewicht wie der Ameisensäure-Weinäther.

6. *Ameisensäure-Methyläther*, $C^2H^3O\overline{Fo}$. Dünnes, farbloses Liquidum, auf Wasser schwimmend, von 36° Siedepunkt. Hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie wasserhaltige Essigsäure.

7. *Benzoësäure-Methyläther*, $C^2H^3O\overline{Bz}$, wird durch Destillation von 2 Th. Benzoësäure mit 1 Methylalkohol und 2 Schwefelsäure erhalten. Oelförmig, angenehm riechend, von 1,10 spec. Gewicht und 198° Siedepunkt. In Wasser unlöslich.

8. *Spirsäure-Methyläther*, $C^2H^3O\dddot{Sp}$, kommt fertig gebildet in der Gaultheria procumbens vor; macht den Hauptbestandtheil des durch Destillation der Blätter mit Wasser erhaltenen flüchtigen Oels aus. Wird hervorgebracht durch Destillation von Methylalkohol und Spirsäure mit Schwefelsäure. Oelförmiges, angenehm riechendes Liquidum von 1,18 spec. Gewicht und 222° Siedepunkt, in Wasser kaum löslich. Verbindet sich mit Basen, ohne Zersetzung, zu krystallinischen Salzen.

9. *Die Methylätherarten der fetten Säuren* sind den entsprechenden Weinätherarten ganz ähnlich.

10. *Schwefelmethyl*, C^2H^3S, durch Destillation von Einfach-Schwefelkalium mit Schwefelsäure-Methyläther. Farbloses, dünnes, stinkendes Liquidum von 0,845 spec. Gewicht und 41° Siedepunkt. Auch läſst sich ein Bi- und Tri-Sulfuretum darstellen.

11. *Methyl-Sulfhydrat*, C^2H^3SHS. Darstellung und Eigenschaften ganz ähnlich der entsprechenden Aethyl-Verbindung.

12. *Methyl-Sulfo- und Oxy-Sulfocarbonat*, vollkommen analog den entsprechenden Aethyl-Verbindungen.

13. *Chlormethyl*, C^2H^3Cl, entsteht durch Destillation

Digitized by Google

von 1 Th. Methylalkohol, 2 Kochsalz und 3 Schwefelsäure. Farbloses Gas, von ätherartigem Geruch, 1,731 spec. Gewicht, mit grüngesäumter Flamme brennbar, in Wasser wenig löslich.

14. *Brom- und Jod-Methyl*, ganz ähnlich den entsprechenden Aethyl-Verbindungen.

15. *Fluormethyl*, $C^2 H^3 F$, durch Destillation von Fluornatrium mit Schwefelsäure-Methyläther. Aetherartig riechendes Gas, von 1,186 spec. Gewicht, mit blauer Flamme brennbar, in Wasser wenig löslich, greift Glas nicht an.

16. *Cyanmethyl*, $C^2 H^3 C^2 N$, entsteht durch Destillation von Cyankalium mit Schwefelsäure-Methyläther, so wie durch Destillation von essigsaurem Ammoniumoxyd mit wasserfreier Phosphorsäure. Schweres, farbloses, stark riechendes Liquidum. Verwandelt sich, mit kaustischem Kali erhitzt, in Ammoniak und essigsaures Kali.

VI. Amyl.

Bei der Gährung der Kartoffelmaische*) für die Branntweinbereitung bildet sich, auf bis jetzt nicht näher gekannte Weise, ein sogenanntes Fuselöl, welches zum Theil in den Branntwein übergeht und ihm den Fuselgeschmack und Geruch ertheilt, zum Theil bei dieser Gewinnung für sich abgeschieden erhalten wird. Auch wird es, vermischt mit Oenanthsäure-Aether, bei der Destillation der gegohrenen Weintrebern und der Weinhefe mit Wasser erhalten. Dieses Fuselöl ist ein Alkohol, der Amylalkohol, der in seinem ganzen Verhalten die beiden vorhergehenden Alkoholarten nachahmt.

Amylalkohol.

Darstellung. Das rohe, Weinalkohol, Wasser und Säure enthaltende Kartoffel-Fuselöl wird wiederholt über kohlensaures Natron destillirt, durch Chlorcalcium von Alkohol und Wasser befreit, für sich destillirt und das als rein aufgesammelt, was bei 132° übergeht.

---

*) Der gekochten, gemahlenen und mit warmem Wasser zerrührten, darauf mit Gerstenmalz versetzten Kartoffeln.

Digitized by Google

Eigenschaften. Farbloses, dünnes Liquidum von betäubendem, widrigem Geruch, brennendem Geschmack, 0,818 spec. Gewicht, 132° Siedepunkt, brennbar, mit Wasser nicht mischbar, in Weinalkohol leicht löslich.

Zusammensetzung: $C^{10}H^{12}O^{2} = C^{10}H^{11}O\dot{H}$.

In Berührung mit schwarzem Platinpulver wird der Amylalkohol in Wasser und Valeriansäure verwandelt. Dieselbe Verwandlung erleidet er durch schmelzendes Kalihydrat, so wie durch Chromsäure (Vgl. S. 60.).

Mit concentrirter Schwefelsäure oder zweckmäſsiger mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, zerfällt der Amylalkohol in Wasser und einen ölförmigen Körper, das *Amylol* (Amylen) $= C^{10}H^{10}$.

Amyläther.

Darstellung. Am besten durch Erhitzen eines Gemisches von Chloramyl mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol bei 100°, worauf der Aether durch Zumischung von Wasser ausgefällt wird.

Eigenschaften. Angenehm riechende Flüssigkeit, bei 110° siedend, mit Wasser nicht mischbar.

Zusammensetzung: $C^{10}H^{11}O$, isomerisch mit Amyloxyd in den Verbindungen.

Amyl-Verbindungen.

Schwefelsäure-Amyläther, saurer, $\dot{H} + C^{10}H^{11}O\dddot{S}^{2}$, wie die entsprechende Aethyl-Verbindung erhalten, ist eine saure, in Wasser leicht lösliche Masse, bildet mit Basen krystallisirende Salze und zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Schwefelsäure und Amylalkohol.

Salpetrigsäure-Amyläther, $C^{10}H^{11}O\dddot{N}$, entsteht auf dieselbe Weise wie die Aethylverbindung und hat auch ähnliche Eigenschaften.

Oxalsäure-Amyläther, $C^{10}H^{11}O\dddot{C}$, entsteht unmittelbar durch Destillation von Amylalkohol mit Oxalsäure. Unangenehm riechendes, bei 262° siedendes Liquidum, welches mit Ammoniak den krystallinischen *Oxaminsäure-Amyläther* bildet.

Digitized by Google

Essigsäure-Amyläther, $C^{10}H^{11}O\bar{A}c$, wie die Aethylverbindung riechende, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit von 133° Siedepunkt.

Ameisensäure-Amyläther, $C^{10}H^{11}O\bar{F}o$, dünnes, angenehm nach Früchten riechendes Liquidum, von 0,8743 spec. Gewicht und 116° Siedepunkt.

Valeriansäure-Amyläther, $C^{10}H^{11}O\bar{V}l$, entsteht durch Destillation des Amylalkohols mit Salpetersäure oder mit einem Gemische von Schwefelsäure und chromsaurem Kali. Oelförmige, eigenthümlich riechende, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit von 190° Siedepunkt.

Schwefelamyl, $C^{10}H^{11}S$, und *Amyl-Sulfhydrat*, $C^{10}H^{11}SHS$, werden auf ganz ähnliche Weise hervorgebracht und haben ganz ähnliche Eigenschaften wie die entsprechenden Aethyl-Verbindungen.

Chloramyl, $C^{10}H^{11}Cl$, zu erhalten durch wiederholte Destillation von Amylalkohol mit concentrirter Salzsäure, ist ein farbloses, nicht unangenehm riechendes Liquidum, von 102° Siedepunkt, mit Wasser nicht mischbar, darauf schwimmend. Aehnlich sind die *Brom-*, die *Jod-* und die *Cyan-*Verbindung.

Digitized by Google

V. EIGENTHÜMLICHE PRODUCTE VON DER ZERSETZUNG IN HÖHERER TEMPERATUR.

1. Producte von der Destillation des Holzes.

Bei der trocknen Destillation des Holzes im Grofsen, der Gewinnung der Holzkohlen, bilden sich theils kohlenstoffhaltige gasförmige, theils flüssige Producte. Die letzteren werden wegen ihrer technischen Anwendbarkeit in eigenen Condensationsanstalten gesammelt. Sie bestehen aus einer übel riechenden, sauren, wäfsrigen Flüssigkeit, dem *Holzessig*, und aus einer schwarzen, übel riechenden, ölförmigen Masse, dem *Theer*. Beide sind Gemenge von sehr vielerlei Zersetzungsproducten. Die wesentlichsten im Holzessig sind, aufser Wasser: Essigsäure, Methylalkohol, Essigsäure-Methyläther, Aceton und Kreosot. Der Theer ist ein Gemenge von Kreosot mit verschiedenen, noch wenig genau gekannten, zum Theil ebenfalls ölförmigen Körpern (empyreumatischen Oelen). Zu seinen festen Bestandtheilen gehört unter anderen das Paraffin.

Der *Methylalkohol* (Holzgeist) ist bereits S. 152 abgehandelt.

Die *Essigsäure* kann in jeder Stärke mit Vortheil aus dem Holzessig, namentlich zur Bereitung von essigsauren Salzen, gewonnen werden. Der gewöhnliche Reinigungsprozefs desselben besteht darin, dafs er mit Kalkhydrat gesättigt, der essigsaure Kalk durch schwefelsaures Natron zersetzt, und das so gebildete und krystallisirt dargestellte, aber noch sehr unreine, braune essigsaure Natron bis zur Zerstörung aller fremden Stoffe geschmolzen, und nach dem Umkrystallisiren durch Schwefelsäure zersetzt wird.

Das *Kreosot*, $C^{14}H^{8}O^{2}$, ist ein farbloses Oel von unangenehmem, haftendem Rauchgeruch und brennendem Ge-

Digitized by Google

schmack, 1,02 spec. Gewicht, 203° Siedepunkt, in Wasser wenig löslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Scheint sich mit Basen verbinden zu können. Ausgezeichnet durch die Eigenschaft, die Fäulnifs thierischer Organismen zu verhindern, daher die conservirende Wirkung des Holzrauchs und Holzessigs. Giftig.

Das *Paraffin*, aufser im Theer auch in manchem Erdöl (Petroleum) und in den Destillationsproducten des Wachses enthalten, ist ein farbloser, durchscheinender, krystallinischer Körper, bei 44° schmelzbar, unzersetzt destillirbar, in Alkohol wenig löslich, wird nicht von Chlor, nicht von Säuren, nicht von Alkalien verändert. Es scheint dieselbe procentische Zusammensetzung wie Elaylgas zu haben.

2. Producte von der Destillation der Steinkohlen.

Bei der trocknen Destillation der Steinkohlen zum Behuf der Leuchtgas-Bereitung werden als rohe Producte erhalten: Kohle (Coaks), kohlenstoffhaltige Gase, besonders Elaylgas (Leuchtgas), eine übelriechende, wäfsrige Flüssigkeit, die namentlich Ammonium-Salze enthält, und Theer.

Der Theer ist ein Gemenge von vielerlei, zum Theil nicht näher gekannten Producten. Wird er für sich oder mit Wasser destillirt, so geht ein flüchtiges Oel, das Steinkohlenöl, über, ein Gemenge von vielerlei Körpern, von denen ölförmige Kohlenwasserstoff-Verbindungen die Hauptmenge ausmachen. Die merkwürdigsten, näher gekannten Bestandtheile des Theers und des daraus gewonnenen Oels sind:

Die *Phanolsäure* (S. 96.).

Das *Anilin* (S. 103.).

Das *Leukolin* (S. 26.).

Das *Picolin*, $C^{12}H^{7}N$, ebenfalls eine organische Base, isomerisch mit Anilin, flüssig, farblos, von aromatischem Geruch, 0,955 spec. Gewicht, 133° Siedepunkt, mit Wasser mischbar, alkalisch reagirend. Bildet mit Säuren krystallisirende Salze.

Digitized by Google

Das *Naphtalin*, $C^{10}H^{4}$, welches man auch zuweilen schon ziemlich rein in gewissen Theilen der Gasbereitungsapparate sublimirt findet. Man erhält es, wiewohl anfangs noch sehr verunreinigt und zum Theil in Theeröl aufgelöst, durch Destillation des Theers für sich, besonders aber durch Destillation desselben mit Chlorkalk und verdünnter Schwefelsäure, wodurch andere Producte, in denen es aufgelöst ist, zerstört werden.

Krystallisirt in grofsen, durchsichtigen, farblosen Blättern, riecht stark, eigenthümlich, schmeckt brennend, ist schwerer als Wasser, darin unlöslich, schmilzt bei 80°, siedet bei 217° und sublimirt sich in glänzenden Krystallblättern. Destillirt mit Wasser leicht über. Verbrennt mit leuchtender, rufsender Flamme. In Alkohol und Aether leicht löslich.

Durch die Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure auf Naphtalin ist aus demselben eine sehr grofse Anzahl von Verbindungen hervorgebracht worden. Beispielsweise sind folgende anzuführen:

Naphtalinchlorür, $C^{10}H^{4}Cl$, entsteht, wenn Naphtalin bei gewöhnlicher Temperatur Chlorgas absorbirt. Gelbliches Oel, schwerer als Wasser, darin unlöslich.

Naphtalinchlorid, $C^{10}H^{4}Cl^{2}$, bildet sich durch Sättigung von Naphtalin mit Chlorgas bei 60°. Krystallisirt aus Aether in durchsichtigen, rhomboïdalen Tafeln, bei 160° schmelzbar, von starkem Geruch. Bei der Destillation zerlegt es sich in Salzsäure und einen anderen, krystallisirenden, geruchlosen, bei 44° schmelzbaren Körper $= C^{10}H^{3}Cl$.

Naphtalinschwefelsäure, $\dot{H} + C^{20}H^{8}S^{2}O^{5} = \dot{H} + (C^{10}H^{4}\ddot{S} + C^{10}H^{4}\dddot{S})$? Naphtalin löst sich in erwärmter concentrirter Schwefelsäure leicht und in Menge auf unter gleichzeitiger Bildung mehrerer Producte, von denen die obige gepaarte Säure am leichtesten zu isoliren ist. Läfst man die Lösung Feuchtigkeit anziehen, so erstarrt sie zu einer harten krystallinischen Masse. Wird diese in Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so erhält man das Barytsalz in glänzenden, leichten Schuppen krystallisirt.

Digitized by Google

Die wasserhaltige Säure ist farb- und geruchlos, krystallinisch, in Wasser leicht löslich, von saurem Geschmack.

Naphtalinsäure, $\dot{H} + C^8 H^2 O^3$, entsteht durch langes Erhitzen von Naphtalin, oder am besten von Naphtalinchlorid mit concentrirter Salpetersäure. Sehr ähnlich der Benzoësäure, in geruchlosen Nadeln sublimirbar, bei 105° schmelzbar, in Wasser schwer löslich.

Nitronaphtalas, $C^{20} H^7 O \dddot{N}$, entsteht durch Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf Naphtalin bei gewöhnlicher Temperatur. Krystallisirt aus Alkohol in schwefelgelben Prismen, schmilzt bei 43°, sublimirt sich bei vorsichtigem Erhitzen, bei plötzlichem detonirt es mit Feuer. Wird es mit Salpetersäure gekocht oder wird Naphtalin so lange mit Salpetersäure erhitzt, bis kein öliger Körper (geschmolzenes Nitronaphtalas) oben aufschwimmt, so wird es in eine andere ähnliche, krystallisirende, bei 185° schmelzbare Verbindung, $C^{10} H^3 O \dddot{N}$, verwandelt.

Naphtalidin, $C^{20} H^9 N$, eine organische Base, entsteht, unter Abscheidung von Schwefel, wenn durch eine warme Lösung von Nitronaphtalas in Alkohol Schwefelwasserstoff geleitet wird. Feine, farblose Prismen von unangenehmem Geruch, in Wasser fast unlöslich, bei 50° schmelzbar, bei 300° flüchtig.

Digitized by Google

THIERSTOFFE.

Die Stoffe, aus denen die Organe, Gewebe und Flüssigkeiten des Thierkörpers bestehen, und durch deren Vermittelung unter dem geheimnifsvollen Einflusse der Nerven die Erscheinungen des Lebens stattfinden, sind: das *Albumin*, das *Fibrin*, das *Globulin*, das *Caseïn*, das *Hämatin*, die *leimgebenden Gewebe* und die *Fette*. Zur Bildung des festen Gerüstes, des Skeletts, des Körpers, dienen *phosphorsaure* und *kohlensaure Kalk*- und *Talkerde*.

Die 4 ersten dieser organisirenden Materien haben den Namen *Proteïnstoffe* erhalten *); sie sind dieselben, welche, wenn auch modificirt in Form und Eigenschaften, überall in den Pflanzen vorkommen, in denen sie ursprünglich erzeugt werden und aus denen sie mit der Nahrung in den Thierorganismus gelangen. (Vergl. S. 83.) Sie sind die Hauptmaterialien, aus denen das Blut erzeugt wird, aus dem Blute aber werden alle Organe und Gewebe des Körpers gebildet.

Die wahre chemische Constitution dieser Körper ist noch ganz unbekannt. Sie gehören offenbar, ähnlich den Fetten, zur Klasse der gepaarten Körper, aber bestehend ohne Zweifel aus mehr als zweien organischen Verbindungen, von denen die eine Schwefel als organisches Element enthält. Ihre Zusammensetzung ist so ähnlich, dafs man vermuthen könnte, sie sei eigentlich gleich und es seien die gefundenen Abweichungen, verbunden mit den kleinen Verschiedenheiten in den Eigenschaften, durch andere Materien bedingt, die sie, bis jetzt unabscheidbar, in gewissermafsen organisirter Verwebung eingemengt enthalten. Die folgende Zusammensetzung des Albumins aus Eiern giebt ein Bild von ihrer procentischen Zusammensetzung:

*) Von πρωτεύω, ich nehme die erste Stelle ein.

Digitized by Google

Kohlenstoff	—	53,5
Wasserstoff	—	7,0
Stickstoff	—	15,5
Sauerstoff	—	22,4
Schwefel	—	1,6

Alle diese Körper enthalten mehrere Procente phosphorsaure Kalkerde, deren ganze Menge nicht ohne ihre gänzliche Zerstörung abgeschieden werden kann.

Werden diese Proteïnkörper in einer mäfsig starken Lauge von kaustischem Kali bei ungefähr 50° aufgelöst, so werden sie in der Weise zersetzt, dafs sich Schwefelkalium und dithionigsaures Kali bilden und dafs aus der Auflösung dann durch Sättigen mit Essigsäure alles Organische in Gestalt einer gelatinösen Masse gefällt wird, welche von allen diesen Körpern identisch und *Proteïn* genannt worden ist. (Vgl. S. 83.)

Solche Verwandlungen, wie diese Körper bei dem unaufhörlichen Stoffwechsel im lebenden Organismus unter dem Einflufs des eingeathmeten Sauerstoffs der Luft und bei den gleichzeitig stattfindenden Verwandlungen der anderen durch die Nahrung eingeführten Substanzen erleiden, kann man bis jetzt nicht aufserhalb dem Organismus hervorbringen. Man kann namentlich nicht die aus ihnen in dem lebenden Körper entstehenden organischen Verbindungen hervorbringen, welche in den Excretionen, wie z. B. in dem Harn, enthalten sind, und welche, für den Organismus nicht weiter anwendbar, durch besondere Organe aus demselben entfernt werden.

Keine jener lebensfähigen, die Lebensverrichtungen bedingenden Grundmaterien des Thierkörpers ist krystallisirbar. In dem lebenden Körper sind sie theils in Auflösung, theils in festem Zustande enthalten, in letzterem Falle aber stets in dem der lebenden organischen Materie eigenthümlichen und nothwendigen Zustand von Aufweichung in Wasser. Alle festen Körpertheile sind höchst fein verwebte Organisationen, gebildet stets aus mehreren jener Materien, so wie auch alle flüssigen Theile stets mehrere davon enthalten.

Bei den niederen Thierklassen finden sich noch andere Körperbestandtheile, die aber meist noch wenig gekannt sind. Bei den niedrigsten scheint auch die Cellulose einen allgemeinen Bestandtheil auszumachen.

Digitized by Google

Das Blut.

Das Blut, so lange es in den Adern fliefst, besteht aus einer klaren Flüssigkeit und zahllosen darin schwimmenden, nur unter dem Mikroskop erkennbaren, bei den höheren Säugethieren scheibenförmigen, kreisrunden oder elliptischen, gelblichrothen Körperchen, in deren Centrum man wenigstens bei manchen Thieren einen farblosen Kern bemerkt. Diese Körperchen enthalten zwei von den Hauptbestandtheilen des Blutes, das *Hämatin* und das *Globulin*. Die klare Blutflüssigkeit dagegen ist eine Auflösung der beiden anderen, nämlich des *Albumins* und des *Fibrins*.

Aus der Ader gelassen, coagulirt das Blut augenblicklich, indem das Fibrin aus dem aufgelösten in den ungelösten Zustand übergeht, dabei die Blutkörperchen einschliefst und mit ihnen eine zusammenhängende, gelatinöse Masse (den Blutkuchen, Placenta sanguinis) bildet, von dem sich bei der weiteren Zusammenziehung die übrig bleibende Lösung des Albumins als eine gelbliche, durchsichtige Flüssigkeit (das Blutwasser, Serum sanguinis) abscheidet. Nur bei den kaltblütigen Thieren gerinnt das Blut so langsam und sind die Blutkörperchen so grofs, dafs sie sich vor der Coagulation des aufgelösten Fibrins von diesem durch Filtration trennen lassen. Durch Zumischung von höchst wenig Kalihydrat kann das Gerinnen des Blutes verhindert werden, weil das Fibrin dann aufgelöst bleibt. — Wird das Blutwasser bis zu $+70^{\circ}$ erhitzt, so gerinnt auch das darin gelöste Albumin, und es gesteht zu einer Gallert.

Wird das Blut, indem es aus der Ader fliefst, geschlagen, so scheidet sich das gerinnende Fibrin in weifsen, faserigen Massen ungelöst ab, ohne dabei die Blutkörperchen einzuschliefsen, die dann mit unveränderter Form im Serum suspendirt bleiben. Vermöge der schleimigen Beschaffenheit des letzteren lassen sie sich dennoch nicht abfiltriren, was erst nach Zumischung des 6fachen Volumens einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron möglich wird. Sie bleiben dann als eine rothe, gelatinöse Masse zurück.

Wasser mit Blut vermischt, löst bald die Blutkörper-

Digitized by Google

chen auf, unter Zurücklassung ihrer Kerne. In Blutserum, so wie in Zucker- und Salz-Lösungen von einer gewissen Concentration, erhalten sich die Blutkörperchen unverändert.

1. Albumin.

Es ist der wesentliche Bestandtheil sowohl des Blutwassers als des gewöhnlichen Eiweifses, und ist überhaupt im thierischen Körper ganz allgemein verbreitet. Es hat zweierlei Zustände, einen löslichen, in welchem es in den thierischen Flüssigkeiten enthalten ist, und einen nicht löslichen, in den es beim Erhitzen bis zu +70° übergeht (coagulirtes und uncoagulirtes Albumin).

Darstellung. Das *uncoagulirte* erhält man durch Abdampfen von Blutserum oder Hühnereiweifs bei höchstens +50° und Extrahiren der gelben, durchsichtigen, noch unreinen Albuminmasse, nach dem Pulvern, zuerst mit Aether und dann mit Weingeist, wodurch Fett und andere Bestandtheile des Serums und Eiweifses ausgezogen werden.

Eigenschaften. Farblos, geschmack- und geruchlos. In Wasser quillt es zuerst auf, nachher bildet es damit eine schleimige, ganz geschmacklose Lösung. Bis zu +60° erhitzt, trübt sie sich, bei +63° erstarrt sie zu einer weifsen, festen Masse, indem das Albumin in den unlöslichen Zustand übergeht. Eine verdünnte Lösung coagulirt erst bei +70°, eine sehr verdünnte wird erst bei +100° trübe, wie überhaupt auch die verschiedenen Albumin-Arten Ungleichheiten in ihrer Gerinnbarkeit zeigen.

Aus dieser Lösung wird das Albumin ferner coagulirt gefällt durch Alkohol, durch Kreosot, durch Säuren, besonders Salpetersäure. Die Niederschläge durch die letzteren sind Verbindungen derselben mit coagulirtem Albumin. Durch Essigsäure wird es nicht gefällt.

Coagulirtes Albumin ist nach dem Trocknen gelblich, hart, durchscheinend, quillt in Wasser auf, ohne sich aber zu lösen. Mit Säuren vereinigt es sich zu Verbindungen, die in überschüssiger Säure unlöslich, in Wasser aber löslich sind. In Essigsäure und ᵇPhosphorsäure löst es sich auch bei Säureüberschufs; von ᵃPhosphorsäure wird es coa-

Digitized by Google

gulirt gefällt. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure fällt das Albumin, concentrirte löst das coagulirte mit blauer Farbe auf; Wasser fällt daraus salzsaures Albumin. Aus den aufgelösten Verbindungen mit Säuren wird das Albumin durch Kaliumeisencyanür gefällt.

Coagulirtes Albumin löst sich in kaustischen Alkalien und neutralisirt sie. Die Lösungen fällen aus aufgelösten Metallsalzen unlösliche Albuminate von diesen Metallen.

Quecksilberchlorid wird aus seiner Lösung durch uncoagulirtes Albumin vollständig gefällt. Der Niederschlag besteht aus einem Gemenge von Quecksilberoxyd-Albuminat und salzsaurem Albumin, letzteres ausziehbar durch Wasser. Auf dieser Zersetzung des Quecksilberchlorids beruht die Wirkung des Eiweifses als Gegengift bei Vergiftungen mit diesem Salz. — Aehnliche Niederschläge bildet das Albumin mit anderen Metallsalzen.

Durch Destillation mit Schwefelsäure und Braunstein oder zweifach chromsaurem Kali wird das Albumin zerstört unter Bildung von Essigsäure, Ameisensäure, Glycersäure, Benzoësäure, Buttersäure, Capronsäure, Valeriansäure, Cyanwasserstoffsäure, Bittermandelöl, Aldehyd und mehreren anderen Körpern. Eben so verhalten sich die anderen Proteïnstoffe und die leimgebenden Gewebe.

Wird Albumin oder ein anderer der Proteïnkörper mit überschüssigem kaustischen Kali gekocht, so wird er gänzlich zerstört; es bilden sich Ammoniak, Kohlensäure, Ameisensäure und mehrere stickstoffhaltige Körper, von denen das *Leucin* etwas näher bekannt ist. Zur Isolirung desselben wird die Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt, vom abgesetzten schwefelsauren Kali abgegossen, abgedampft und die Masse mit Alkohol ausgekocht, der beim Erkalten zuerst eine rothbraune, extractartige Masse, und später das Leucin krystallisirt absetzt, während eine nicht krystallisirbare, gelbliche, spröde Substanz mit ameisensaurem Kali gelöst bleibt.

Das *Leucin*, $C^{12}H^{12}NO^{4}$, krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättern, ist geruch- und geschmacklos, und bei $+170°$ unzersetzt sublimirbar. In Wasser schwer löslich,

Digitized by Google

noch schwerer löslich in Alkohol. Von Alkalien wird es nicht verändert. Es vereinigt sich mit 1 At. wasserhaltiger Salpetersäure zu einem krystallisirenden Körper, der Leucinsalpetersäure, die sich mit 1 Atom von Basen zu krystallisirenden Salzen verbindet, ohne Abscheidung des Leucins.

2. Fibrin.

Im lebenden Blute ist es im uncoagulirten, aufgelösten, im geronnenen Blute und in den Muskeln im coagulirten Zustand enthalten.

Darstellung. Durch Schlagen oder Quirlen von frisch gelassenem Blut, wobei sich das coagulirende Fibrin in fadigen Massen an den Quirl absetzt; ferner, wiewohl weniger rein, durch langes Auskochen von Muskelsubstanz (Fleisch) mit Wasser. Durch Kneten und Waschen mit Wasser, nachheriges Auskochen mit Alkohol und Aether, zur Entfernung von Fett, wird es gereinigt.

Eigenschaften. Nach dem Trocknen gelbliche, undurchsichtige, faserige Masse; hart, spröde, geruch- und geschmacklos. Hinterläfst, gleich dem Albumin, nach dem Verbrennen phosphorsauren Kalk.

Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. In Wasser quillt es auf und erweicht. Von gesättigten Lösungen verschiedener Salze, wie z. B. Salpeter, wird es allmählig aufgelöst, und diese Auflösungen gerinnen beim Erhitzen. An der Luft, in feuchtem Zustande oder bei längerem Kochen, nimmt es Sauerstoff auf und wird in lösliche Körper verwandelt (Bi- und Tri-Oxyproteïn).

Es verbindet sich mit Basen und mit Säuren. Mit concentrirten Säuren übergossen, quillt es auf, wird gelatinös, durchscheinend, und löst sich nachher in reinem Wasser. In concentrirter Salzsäure löst es sich mit dunkel violetter Farbe. In Essigsäure gelatinirt es und löst sich dann in warmem Wasser leicht auf. Diese Lösungen werden durch Kaliumeisencyanür gefällt. Kaustische Alkalien lösen es auf und neutralisiren sich dadurch.

Digitized by Google

3. Hämatin.

Es ist der färbende Bestandtheil der Blutkörperchen, die aus Hämatin und Globulin bestehen. Die Verbindung zwischen beiden wurde sonst Blutroth genannt.

Darstellung. Geschlagenes, von Fibrin befreites Blut wird mit dem 6fachen Volum einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron vermischt und die Blutkörperchen abfiltrirt. Die gelatinöse, dunkelrothe Masse (Blutroth) wird entweder mit einem Gemenge von Ammoniak und Alkohol ausgezogen oder wiederholt mit Alkohol ausgekocht, dem ein wenig Schwefelsäure beigemischt ist. Hierbei löst sich das Hämatin auf, das Globulin bleibt, mit Schwefelsäure verbunden, als eine farblose oder grauliche Masse zurück. Die letztere Alkohollösung wird noch heifs mit kohlensaurem Ammoniak vermischt, der Niederschlag von schwefelsaurem Ammoniak und etwas Globulin abfiltrirt, und $\frac{11}{12}$ von der Auflösung abdestillirt, wobei das Hämatin im unlöslichen Zustand pulverförmig zurückbleibt.

Eigenschaften. Schwarzbraune, geschmack- und geruchlose Masse, in Wasser, Alkohol, Aether unlöslich. Mit rother Farbe löslich in alkalihaltigem und in säurehaltigem Alkohol. Mit dunkelblutrother Farbe löslich in Alkalien. In Salzsäure unlöslich. Chlorgas, durch in Wasser vertheiltes Hämatin geleitet, verwandelt dasselbe in eine weifse, flockige, chlorigsaure Verbindung, unter gleichzeitiger Bildung von Eisenchlorid, welches sich auflöst.

Das Hämatin hinterläfst nach dem Verbrennen 10 Procent Eisenoxyd. Es scheint eine Verbindung von einem stickstoffhaltigen Körper mit Eisenoxyd, und seine Farbe unabhängig von letzterem zu sein. Denn dieses läfst sich z. B. durch Schwefelsäure vollständig ausziehen, ohne dafs das Hämatin die Farbe wesentlich ändert.

4. Globulin.

Es ist der Hauptbestandtheil der Blutkörperchen. Es hat mit Albumin grofse Aehnlichkeit, von dem es aber doch bestimmt verschieden ist. Es ist noch nicht genau bekannt

Digitized by Google

und aus dem Blute noch nicht isolirt dargestellt. Es hat einen löslichen und einen coagulirten Zustand.

Woraus die Kerne der Blutkörperchen bestehen, ist nicht sicher bekannt. Am ähnlichsten verhalten sie sich dem coagulirten Fibrin.

Verhalten des Blutroths oder der Blutkörperchen. Man erhält es durch Vermischen von geschlagenem Blut mit Glaubersalzlösung (s. Hämatin) oder durch Ausziehen des auf Löschpapier vom Serum befreiten Blutkuchens mit Wasser, worin es sich mit einer undurchsichtigen, braunrothen Farbe löst.

Es ist löslich in reinem Wasser, unlöslich in Serum. In Berührung mit der Luft, mit Salzen von alkalischer Basis, mit Zucker, wird es hochroth. Mit Schwefelwasserstoff wird es schwarzgrün. Die Auflösung kann bei $+50°$ abgedampft werden, ohne dafs es seine Löslichkeit verliert. Aber bis zu $+66°$ erhitzt, coagulirt es und scheidet sich unlöslich ab.

Die Coagulation erfolgt ferner durch Alkohol, durch Säuren, Alkalien und Metallsalze, unter Bildung von Verbindungen mit diesen Reagentien.

Das coagulirte Blutroth ist rothbraun, bröcklich, nach dem Trocknen schwarz, hart, im Bruch glasig. Zu den Säuren und Alkalien verhält es sich im Ganzen wie Albumin und Fibrin.

Zu Chlor verhält es sich wie das reine Hämatin. In der wässrigen sauren Flüssigkeit von dieser Zersetzung findet man dann Eisen, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kalkerde.

Andere Bestandtheile des Blutes.

Da in dem Blute während seines Umlaufes im Körper, bei seinem Durchgange durch die Capillargefäfse und Secretions- und Excretions-Organe unaufhörlich Umsetzungen seiner Hauptbestandtheile stattfinden, und da ihm beständig in Form von Chylus und Lymphe, die sich in dasselbe ergiefsen, das bei der Verdauung aus der Nahrung vorbereitete oder erzeugte Material zur Bildung seiner Hauptbestand-

Digitized by Google

theile neu zugeführt wird, so mufs es, aufser diesen letzteren, noch viele andere Materien enthalten, deren Auffindung und Erkennung aber bis jetzt nur sehr unvollkommen gelungen ist.

Auch sieht man bei der mikroskopischen Betrachtung des Blutes, aufser den eigentlichen Blutkörperchen, noch zweierlei andere Arten von Kügelchen, die farblos, viel kleiner und sparsamer vorhanden sind, als jene. Die einen sind Fetttröpfchen, die andern scheinen die Körperchen aus der Lymphe und dem Chylus zu sein. Und bei der chemischen Analyse des Blutes, so schwierig und unvollkommen sie auch noch ist, findet man aufser seinen Hauptbestandtheilen noch verschiedene andere Materien.

Man findet darin verschiedene Arten von Fett, jedoch in geringer Menge, theils als Tröpfchen suspendirt, theils in seifeartiger Verbindung in Auflösung. Aus allen coagulirten Proteïnkörpern läfst sich durch Aether und Alkohol Fett ausziehen; eben so aus dem ganzen coagulirten und eingetrockneten Blut, nachdem man es mit Wasser ausgezogen und wieder getrocknet hat.

Die Flüssigkeit, die nach der Coagulation des Blutes durch Erhitzen übrig bleibt, ist keineswegs blofses Wasser, sondern hinterläfst nach dem Verdunsten eine gelbe, extractförmige Masse, bestehend aus einem Gemenge von bis jetzt nicht genau gekannten organischen Materien und Salzen. Die letzteren sind hauptsächlich Chlornatrium und Salze von Natron und Kali mit fetten Säuren, Phosphorsäure und Schwefelsäure. In dem uncoagulirten Blute ist, aufser phosphorsaurer Kalkerde, Natron verbunden mit den Proteïnkörpern enthalten, daher auch das Blutserum schwach alkalisch reagirt. Als Ganzes analysirt, hat das Blut dieselbe Elementar-Zusammensetzung wie die organische ganze Muskelsubstanz, und enthält auch dieselbe Menge unorganischer Stoffe.

Nach approximativen Mittelzahlen soll das Menschenblut in 100 Gewichtstheilen 78 Wasser, 6 bis 7 Albumin, 0,2 bis 0,3 Fibrin, 13 Blutroth (mit etwa $\frac{1}{30}$ Hämatin) und 0,3 bis 0,6 Fett enthalten. Uebrigens hat man wesentliche

Digitized by Google

Verschiedenheiten in der Zusammensetzung des Blutes bei Krankheiten und bei verschiedenen Thieren gefunden.

Die *Crusta inflammatoria* oder Speckhaut, die sich auf dem bei entzündlichen Krankheiten gelassenen Blut bildet, besteht aus einem durch Oxydation veränderten Fibrin (Bi- und Tri-Oxyproteïn), wovon ein Theil in siedendem Wasser löslich, der andere darin unlöslich ist; aufserdem enthält sie ungefähr $2\frac{1}{2}$ Proc. Fett. Aus derselben Fibrinmasse besteht auch der darunter befindliche rothe Cruor, nur enthält sie hier die Blutkörperchen eingeschlossen, die sich vor der Bildung der graulichen oder gelblichen Speckhaut gesenkt hatten.

Das Athmen. Das dunklere venöse Blut, vermischt mit dem Chylus des Ductus thoracicus, wird durch die beiden grofsen Stämme des ganzen Venensystems, die Hohladern, in die rechte Herzkammer ergossen und aus dieser in die Lungen getrieben. Aus den letzteren kehrt es als hellrothes arterielles Blut in die linke Herzkammer zurück, von wo es durch den Hauptpulsaderstamm, die Aorta, wieder in den ganzen Körper zurückgeführt wird. Die Lungen bestehen aus einer innigen Verwebung von höchst feinen Venen- und Arterien-Netzen und Luftzellchen, welche letztere durch die Bronchien mit der Luftröhre communiciren. Durch die feinen, mit Wasser durchdrungenen Wände dieser Luftzellchen wird dem venösen Blut die eingeathmete Luft zugeführt, aus welcher dasselbe 4 bis 5 Procent von ihrem Volumen Sauerstoffgas absorbirt, indem dafür aus dem Blut ein fast gleich grofses Volumen Kohlensäuregas und etwas Stickgas ausgewechselt, und beim Ausathmen, nebst einer bedeutenden Menge von Wassergas, aus dem Körper entfernt wird. Diese Kohlensäure wird im Blute während seines Kreislaufs im ganzen Körper wahrscheinlich in den feinsten Capillarnetzen, wie es scheint, durch das in den Lungen aufgenommene und in den ganzen Körper verbreitete Sauerstoffgas gebildet, und in den letzteren nachher abgedunstet. Im Blute aus allen Theilen des Körpers findet man Kohlensäuregas und kleinere Mengen von Sauerstoffgas und Stickgas aufgelöst, im arteriellen aber mehr Sauer-

Digitized by Google

stoffgas als im venösen. Das venöse dagegen enthält relativ mehr Kohlensäuregas als das arterielle, und dieser Kohlensäuregehalt beträgt ungefähr $\frac{1}{5}$ vom Volumen des Blutes. Ein erwachsener Mann athmet in 24 Stunden ungefähr 240 Gramm Kohlenstoff in Form von Kohlensäure aus. Auf welcher chemischen Veränderung die in den Lungen vor sich gehende Farben-Veränderung des venösen Blutes eigentlich beruhe, ist nicht bekannt. Vielleicht ist es das Hämatin der Blutkörperchen, welches zur Bindung und Verbreitung des Sauerstoffs dient.

Die Lymphe.

Die Lymphe in den lymphatischen Gefäfsen ist eine klare, blafsgelbe Flüssigkeit, worin man vermittelst des Mikroskops farblose Kügelchen, ungefähr von der Gröfse der Blutkörperchen, entdeckt. Aus den Gefäfsen herausgelassen, gerinnt sie sehr schnell zu einer klaren Gallert. Das Coagulum ist Fibrin, die davon sich abscheidende Flüssigkeit enthält Albumin und die Salze des Blutserums. Die Lymphe verhält sich also wie Blut ohne rothe Blutkörperchen.

Das Nervensystem.

Die Halbkugeln des grofsen und kleinen Hirns bestehen aus zweierlei, durch ihren Bau, und ohne Zweifel auch durch ihre Zusammensetzung wesentlich von einander verschiedenen Massen, nämlich aus einer äufseren, grauen Schicht, der Substantia cinerea, und aus einer davon bedeckten weifsen, faserigen Masse, der Substantia medullaris.

Die graue Substanz ist sehr reich an Blutgefäfsen, arm an Hirnfasern; ihre Hauptmasse besteht aus eigenthümlichen mikroskopischen Kügelchen.

Die Marksubstanz ist ärmer an Blutgefäfsen und ist faserig. Unter dem Mikroskop betrachtet, besteht sie aus sehr zarten, durchsichtigen, aus einer dünnen Membran gebildeten Röhrchen, die eine halbflüssige, ölige, klare Masse, das Nervenmark, enthalten.

Digitized by Google

Eine ähnliche Structur haben das Rückenmark und die aus demselben und dem Hirn hervortretenden Nerven.

Bei der chemischen Analyse der ganzen Hirnmasse vom Menschen findet man darin als Hauptbestandtheile Wasser, Albumin und Fett. Letzteres ist hauptsächlich in der Marksubstanz enthalten. Wird die so viel wie möglich von Häuten und Gefäfsen, so wie von Wasser befreite Hirnmasse zuerst wiederholt mit Aether ausgezogen und dann mit Alkohol ausgekocht, so bleibt eine grauliche, wie geronnen aussehende Masse zurück, welche schwefelhaltiges Albumin ist.

Aether und Alkohol haben mehrere fette Körper aufgenommen, von denen die wesentlichsten noch nicht genau gekannt sind. Sie scheinen zum Theil mit Natron, zum Theil mit einem stickstoffhaltigen Körper verbunden und mit Ghycerinphosphorsäure gemengt zu sein (s. Eidotter). Sie enthalten ferner *Cholesterin*, krystallisirbar in glänzenden Blättern, wie man es öfters auf den in Weingeist aufbewahrten Hirn- und Nervenpräparaten findet. (Siehe weiter Galle.) Aufserdem findet man kleine und veränderliche Mengen von Elaïn- und Margarinsäure.

Im Rückenmark und in den Nerven findet man dieselben Bestandtheile.

Der Magensaft.

Der Magensaft, während der Verdauung von den kleinen Drüsen der Schleimhaut des Magens abgesondert, ist eine stark saure wäfsrige Flüssigkeit, sauer durch freie Milchsäure. Er enthält sehr viel Kochsalz, geringe Mengen anderer Salze, und eine organische Materie von noch unbekannter Natur (Pepsin), welche, bei gleichzeitiger Gegenwart einer Säure, die Ursache der auflösenden Wirkung zu sein scheint, die der Magensaft auf an sich unlösliche Nahrungsstoffe, wie z. B. coagulirtes Fibrin und Albumin, ausübt. Wasser, durch Salzsäure schwach sauer gemacht und mit einem Stückchen Magenschleimhaut digerirt, erlangt die Fähigkeit, coagulirtes Albumin und Fibrin, Fleisch etc. aufzulösen (zu verdauen) und dabei ihre Eigenschaf-

Digitized by Google

ten zu verändern. Durch Siedhitze und Alkohol wird diese Wirkung vernichtet.

Der Speichel.

Der von den 6 Speicheldrüsen abgesonderte und bei dem Kauen oder sonst bei einem Reiz durch die Ausführungsgänge jener Drüsen in die Mundhöhle ergossene, mit Schleim vermischte Speichel zeigt unter dem Mikroskop sehr kleine, klare Körperchen. Er hinterläfst nach dem Eintrocknen ungefähr 1 Procent fester Bestandtheile. Sie bestehen aus Schleim, mehreren Salzen und einem besonderen, noch nicht analysirten Stoff, dem *Speichelstoff*. Er ist in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich, die Lösung wird nicht durch Kochen getrübt, nicht durch Säuren oder Metallsalze gefällt. Bei 70° verwandelt er Stärke in Dextrin und Zukker. — Der auffallendste Bestandtheil in jenem Rückstand ist eine *Rhodan*-Verbindung, die durch Alkohol ausgezogen wird und sich mit Eisenchlorid blutroth färbt.

Der aus dem Speichel sich absetzende Weinstein der Zähne besteht aus Knochenerde, zusammengekittet durch die organischen Bestandtheile des Speichels. Die Speichelsteine der Pferde und Esel bestehen hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk mit nur wenig phosphorsaurem.

Die Galle.

Die Galle wird in der Leber aus dem venösen Blute der Pfortader abgeschieden. Die Leber ist aus sehr kleinen, durch Zellgewebe dicht an einander gehefteten Drüsenkörnchen zusammengesetzt. Sie bestehen aus Agglomeraten der feinsten Anfänge der Gallengänge, welche die abgeschiedene Galle fortleiten, aus den feinsten Aestchen der Pfortader, aus deren Blut die Galle abgesondert wird, aus den feinsten Enden der Leberarterie, die zur Ernährung der Leber das Blut zuführt, und endlich aus feinen Venen, die das zur Gallenbereitung verwendete Blut in die Lebervenen leiten, von wo aus es durch die Hohlvene und rechte Herzkammer in die Lungen zurückgeführt wird.

Digitized by Google

Die feinsten Gallengänge führen die abgeschiedene Galle in immer gröfser werdende Stämmchen, die sich zuletzt zu einem einzigen Kanal, dem Ductus hepaticus, vereinigen. Dieser führt die Galle während der Verdauung in den Zwölffingerdarm, oder aufser dieser Zeit, durch einen besonderen Gang, in die Gallenblase, worin sie bis zur Verdauungszeit angesammelt bleibt.

Wird die zerschnittene Lebermasse mit Wasser extrahirt, so bekommt man eine beim Erhitzen coagulirende Lösung von Albumin, die aufserdem die anderen gewöhnlichen Bestandtheile thierischer Flüssigkeiten enthält.

Die *Galle* ist ein schleimiges, gelbgrünes, bitter schmekkendes und widrig riechendes Liquidum, in Farbe und Geruch jedoch bei den verschiedenen Thierclassen verschieden. Sie reagirt meist schwach alkalisch, nie sauer. Sie enthält, in Wasser aufgelöst, zwischen 7 und 8 Procent fester Bestandtheile.

Die Ansichten über die chemische Natur der Galle sind getheilt. Nach der einen Ansicht enthält sie als Hauptbestandtheil das *Bilin,* einen farblosen, amorphen, in Wasser löslichen, süfslich bitter schmeckenden Körper, von so aufserordentlich veränderlicher Zusammensetzung, dafs er schon im Körper selbst und besonders durch die Einwirkung von Säuren und Alkalien mit der gröfsten Leichtigkeit in die unten beschriebenen Producte zerfällt und daher nur schwierig rein und unverändert darzustellen ist.

Nach der anderen Ansicht enthält sie als characterisirende Hauptbestandtheile die Natronsalze zweier eigenthümlichen Säuren, der *Cholsäure* und *Choleïnsäure.*

In kleinerer Menge enthält sie *Schleim*, einen noch wenig gekannten *Farbstoff, fette Säuren*, *Cholesterin* und unbestimmte *extractförmige organische Materien.* Die völlig eingetrocknete Galle hinterläfst nach dem Verbrennen gegen 12 Procent Asche, bestehend aus Salzen von Natron, Kali, Kalk, Eisen, mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure und Chlor.

Diese und die folgenden Angaben beziehen sich auf die Ochsengalle; indessen scheint die Galle aller übrigen

Digitized by Google

Thiere im Wesentlichen eine ganz analoge Zusammensetzung zu haben.

1. *Cholsäure*, $\dot{H} + C^{52}H^{42}NO^{11}$. Frische Galle wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand kalt mit Alkohol macerirt, die Lösung abfiltrirt und mit etwas Aether vermischt, worauf sich nach mehrstündiger Ruhe eine pflasterförmige, gefärbte Masse abscheidet, von der man die Flüssigkeit abgiefst, welche mit neuen Portionen Aether vermischt wird. Nach längerer Zeit bildet sich eine Krystallisation von feinen Nadeln, die, nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit, mit wenigem Aether ausgewaschen und darauf in Wasser gelöst werden. Diese Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, bis sie stark milchig geworden ist, und darauf in Ruhe stehen gelassen. Nach 24 Stunden hat sich die Flüssigkeit mit Krystallen von Cholsäure erfüllt, die durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt wird.

Die Cholsäure bildet sehr feine weifse Nadeln, die in Masse zusammengedrückt ein seidenglänzendes Blatt darstellen, sie schmeckt süfslich bitter, ist in Wasser nur wenig, in Alkohol leicht löslich, nach dessen Verdunstung sie verändert, harzähnlich zurückbleibt. Schmelzbar. Ihre Salze mit Alkalien sind leicht löslich und schmecken sehr süfs. Mit Schwefelsäure und Zuckerlösung erwärmt, erzeugt sie eine violettrothe Färbung.

Durch Kochen mit Alkalien verwandelt sich die Cholsäure in Glycin *) und in

Cholalsäure, $\dot{H} + C^{48}H^{39}O^{9}$. Farblose, glänzende Prismen, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Die Lösung ihrer Alkalisalze schmeckt stark bitter, hintennach süfslich. Durch Säuren wird sie daraus als weiche, amorphe Masse gefällt, die aber bald, besonders bei Zusatz von Aether, krystallinisch wird. Reagirt mit Zuckerlösung wie die Cholsäure.

Durch Kochen mit Säuren verwandelt sich die Cholsäure ebenfalls in Glycin und in Cholalsäure, aber letz-

---

*) $= C^{4}H^{5}NO^{4}$. Siehe leimgebende Gewebe.

Digitized by Google

tere erleidet dabei sogleich eine weitere Veränderung, indem sie, unter Ausscheidung der Elemente von 1 Aequiv., oder je nach der Dauer der Einwirkung, von mehreren Aequiv. Wasser, in verschiedene, einander sehr ähnliche harzähnliche Körper übergeht, welche *Choloïdinsäure*, *Cholinsäure*, *Fellinsäure* und *Dyslysin* genannt worden sind. Das erste Product der Einwirkung ist die Choloïdinsäure, das Endproduct das Dyslysin.

Die *Choloïdinsäure*, $C^{48}H^{39}O^{9}$, ist amorph, über 100° schmelzbar, sehr bitter, sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, löslich in Alkalien.

Das *Dyslysin*, $C^{48}H^{36}O^{6}$, ist amorph, harzähnlich, in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, in heifsem Alkohol wenig löslich, in Alkalien unlöslich.

2. *Choleïnsäure*, $\dot{H}+C^{52}H^{45}NO^{14}S^{2}$. Wird frische Galle mit neutralem essigsaurem Bleioxyd vermischt, so entsteht ein weicher, pflasterähnlicher Niederschlag, der aufser Schleim und Farbstoff, vorzüglich cholsaures Bleioxyd enthält. Wird die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit basischem essigsaurem Bleioxyd vermischt, so entsteht von Neuem ein ähnlicher Niederschlag, der aus basischem cholsaurem und choleïnsaurem Bleioxyd und den Bleisalzen der fetten Säuren besteht. Wegen der grofsen Aehnlichkeit der Choleïnsäure mit der Cholsäure und wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit ist es noch nicht gelungen, sie zu isoliren. Ihre Zusammensetzung hat man aus ihren Zersetzungsproducten geschlossen. Durch Alkalien und Säuren wird sie in Taurin und dieselben Säuren, welche aus der Cholsäure entstehen, verwandelt.

Taurin, $C^{4}H^{7}NO^{6}S^{2}$. Farblose, reguläre 6seitige Prismen, von schwachem Geschmack, ganz neutral, nicht ohne Zersetzung schmelzbar, in Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich, wird nicht durch Salpetersäure zerstört. Vorsichtig mit Kalihydrat geschmolzen, bildet es schwefligsaures und essigsaures Kali und Ammoniak. Auch ist es so zusammengesetzt, als wäre es eine Verbindung von 1 At. Aldehydammoniak und 2 At. schwefliger Säure.

Wird die ganze Galle mit Salzsäure vermischt und ge-

Digitized by Google

kocht, so bildet sich ein weicher, zusammenschmelzender Niederschlag von den harzähnlichen Zersetzungsproducten, und in der Flüssigkeit ist, aufser den Salzen, namentlich viel Chlornatrium, Glycin und Taurin enthalten, — die Art, wie man letzteres am einfachsten darstellt. Eine ähnliche Zersetzung erleidet die Galle bei der Fäulnifs, wodurch die Cholalsäure in reichlicher Menge erhalten werden kann.

3. *Cholesterin,* $C^{84}H^{72}O^{3}$. Aus eingetrockneter Galle wird es durch Aether ausgezogen. Es ist ferner ein Bestandtheil des Hirns, der Nerven, des Eidotters, des Bluts, des Mekoniums, der Faeces und mancher hydropischen Flüssigkeiten. In der gröfsten Menge angesammelt ist es in den Gallensteinen enthalten, die oft allein daraus bestehen. Man löst solche Concretionen in siedendem Alkohol auf und filtrirt; beim Erkalten krystallisirt das Cholesterin heraus.

Es krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden Blättern, aus einem Gemische von Alkohol und Aether in regelmäfsigen, tafelförmigen Prismen mit 2 At. Wasser. Es ist geschmack- und geruchlos, schmilzt bei 137° und erstarrt krystallinisch; ohne Luftzutritt erhitzt, sublimirt es sich grofsentheils unzersetzt. In kaltem Alkohol nur wenig löslich. Von kaustischem Kali wird es selbst im Schmelzen nicht verändert. In trocknem Chlorgas erhitzt es sich bis zum Schmelzen unter Entwickelung von Salzsäuregas. Allmälig und vollständig mit Chlorgas gesättigt, bildet es eine weifse, in Wasser unlösliche, geruchlose amorphe Masse, die bei 60° schmilzt und $= C^{84}H^{60}Cl^{12}O^{3}$ ist.

Der Chylus.

Der Chylus, in den Milchgefäfsen der Därme und dem Ductus thoracicus während der Dünndarm-Verdauung enthalten, ist bei den Fleischfressern ein unklares, milchähnliches Liquidum, worin man unter dem Mikroskop zweierlei Arten von Kügelchen entdeckt. Aus dem Gefäfs herausgenommen, coagulirt er nach kurzer Zeit. Das Coagulum röthet sich an der Luft, und enthält als wesentlichen Bestandtheil Fibrin. Das davon abgeschiedene Serum enthält,

Digitized by Google

aufser den gewöhnlichen unbestimmten Thierstoffen und Salzen, hauptsächlich Albumin und Fett, welches letztere sich auf der Oberfläche abscheidet und ohne Zweifel die eine Art der Chyluskügelchen ausmacht.

Die Excremente.

Normale Menschen-Excremente enthalten ungefähr 25 Procent fester Bestandtheile, das Uebrige ist Wasser. Ihre Bestandtheile befinden sich in einem Zustande von fortschreitender Veränderung (Fäulnifs) und sind nach verschiedener Nahrung verschieden; jedenfalls müssen sie stets alle diejenigen Substanzen aus der Nahrung enthalten, die ganz unverdaulich sind oder die nach dem Verdauungsprocefs extrahirt und nicht weiter auflösbar zurückbleiben. Es ist nicht bekannt, ob solche Substanzen, die chemisch ganz homogen sind und ganz verdaut werden, wie z. B. Albumin, Stärke etc., bei der Assimilation constante Zersetzungsproducte liefern, welche, als nicht weiter zu den Verrichtungen anwendbar, als Excremente ausgeleert werden. — Die Menschen-Excremente enthalten, aufser unverdaulichem extrahirtem Rückstand von den Speisen, Schleim, unbestimmte extractartige Materien, Fett, Salze und ganz besonders Bestandtheile der Galle, wovon die Farbe abhängt. Die Rindviehexcremente enthalten eine grofse Menge Cellulose, welche nicht ganz verdaut wird.

Der Harn.

Der Harn wird von den Nieren aus arteriellem Blute abgesondert. Die Nieren bestehen aus einem eigenthümlichen, mit einem dichten Blutgefäfsnetz verwebten System von mikroskopischen Kanälchen, welche eine aufserordentlich grofse, den Harn absondernde Fläche bilden. Diese Kanälchen gehen nach dem Innern der Niere zu in pyramidale Bündel zusammen, an deren Spitze sie sich mit kleinen Mündungen in eigene Säcke, die Nierenkelche, öffnen. Diese gehen in einen gemeinschaftlichen gröfseren Schlauch, das Nierenbecken, welches sich in den Harnleiter (Ureter) fortsetzt, der den Harn in die Blase leitet.

Digitized by Google

Zerschnittene Nierensubstanz zergeht beim Zerreiben in einem Mörser fast ganz zu einem Liquidum. Beim Durchseihen desselben bleibt eine verhältnifsmäfsig sehr kleine Menge fester Substanz zurück, bestehend aus dem Gewebe der feinen Blutgefäfse. Die abgeseihte, milchige und schleimige Flüssigkeit gerinnt beim Erhitzen zu einer gelatinösen Masse, die hauptsächlich aus Albumin besteht.

Normaler Menschen-Harn ist sauer, schmeckt unangenehm salzig, bitter, hat im Mittel 1,017 spec. Gewicht, setzt stets eine Wolke von Blasenschleim ab, wird nach einiger Zeit faul, übelriechend und alkalisch von gebildetem kohlensaurem Ammoniak.

Der Harn enthält im gewöhnlichen Zustand zwischen 7 und 8 Procent fester Bestandtheile, das Uebrige ist Wasser. Dieses relative Verhältnifs ist aber aufserordentlich variirend, je nach der Menge von genossenem Getränk, nach der Hautausdunstung, nach dem Gesundheitszustand.

Die characterisirenden Bestandtheile des Harns sind der *Harnstoff* und die *Harnsäure*.

Wird Harn bis zur dünnen Honigconsistenz abgedampft und längere Zeit verschlossen stehen gelassen, so schiefst Harnstoff in Krystallen an. Wird er, so concentrirt, mit einem Ueberschufs von Salpetersäure vermischt, so gerinnt er zu einem Magma von Krystallschuppen, die salpetersaurer Harnstoff sind. Der Harn enthält zwischen 3 und 4 Procent Harnstoff.

Wird frischer Harn mit einer Säure vermischt, so fällt nach einiger Zeit, bisweilen sogleich, die Harnsäure als ein bräunliches oder röthliches Pulver nieder. Ihre Menge beträgt ungefähr $\frac{1}{1000}$ vom Harn. (Siehe weiter unten.)

Der Harn enthält ferner Kreatin und Kreatinin und noch mehrere organische Materien von noch unbestimmter Natur, die bei der Analyse als extractförmige Massen erhalten werden.

Er enthält gegen 2 Procent unorganischer Salze, nämlich Salmiak, Kochsalz, schwefelsaures und phosphorsaures Natron, schwefelsaures Kali, phosphorsaures Ammoniak, phosphorsaure Kalk- und Talkerde; aufserdem eine geringe

Digitized by Google

Menge Kieselerde. Die letzteren Erdsalze werden daraus durch Ammoniak gefällt.

Der Harn kann aufserdem vielerlei fremde Substanzen enthalten, die in löslichem Zustand in den Körper gebracht sind und aus dem Blut durch die Nieren wieder ausgeleert werden. Viele Salze, z. B. Salpeter, Cyaneisenkalium etc., gehen unverändert aus dem Magen in den Harn über; eben so organische Säuren, Weinsäure, Oxalsäure etc. Ihre Salze mit Alkalien dagegen werden bei der Verdauung zersetzt und man findet sie im Harn, der dadurch alkalisch wird, in kohlensaure Alkalien verwandelt. Ferner gehen über verschiedene organische Farbstoffe, flüchtige Oele etc., die dem Harn besondere Farbe und Geruch ertheilen. Benzoësäure und Bittermandelöl gehen in Hippursäure verwandelt über.

Bei Krankheiten ändert sich die Beschaffenheit des Harns auf mannigfaltige Weise. Zuweilen wird er neutral oder sogar alkalisch, und ist dann stets trübe durch abgesetzte phosphorsaure Erdsalze. Oder er wird zu concentrirt und setzt beim Erkalten graue oder röthliche Sedimente von Harnsäure und harnsauren Salzen ab. Bei Fiebern ist dieses Sediment ziegelfarben oder rosenroth und besteht aus Harnsäure oder harnsauren Salzen, gefärbt durch eine sehr geringe Menge einer nicht näher gekannten rothen Materie. Ueberhaupt findet man bei Krankheiten öfters Substanzen im Harn, die er im gesunden Zustand nicht enthält. In der Wassersucht und einigen anderen Krankheiten enthält er Albumin, er wird dann durch Salpetersäure und durch Erhitzen getrübt. In der Gelbsucht enthält er Bestandtheile der Galle. Im Diabetes enthält er Traubenzucker, oft in sehr grofser Menge, und wird dabei in enormer Quantität ausgesondert. Er läfst sich dann in Gährung versetzen und liefert nachher bei der Destillation Alkohol.

Bei gewissen krankhaften Zuständen im Körper setzen sich schwerlösliche Bestandtheile des Harns schon in den Harnwegen ab und bilden Concretionen (Gries und Harnsteine), oft von sehr bedeutender Gröfse und Härte und sehr verschiedener Zusammensetzung. Die meisten bestehen aus *Harnsäure* mit harnsaurem Ammoniak, andere sind Gemenge

Digitized by Google

von *phosphorsaurem Kalk* mit *phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde*, andere bestehen aus *oxalsaurer Kalkerde*, manche sind aus abwechselnden Schichten von allen diesen Substanzen gebildet. Am seltensten sind die Steine aus *Cystin* und aus *Xanthin*.

Der Harn der Thiere ist von sehr verschiedener Beschaffenheit. Bei den höheren Thierklassen enthält er stets Harnstoff als Haupt-Bestandtheil, bei den niederen Thierklassen ist die Harnsäure vorherrschend. Der Harn des Löwen und Tiegers ist so reich an Harnstoff, dafs oft ohne vorhergehende Abdampfung, nach Zusatz von Salpetersäure, die salpetersaure Verbindung in Blättern herauskrystallisirt. Der Harn der Vögel und Amphibien ist eine weifse, breiige, nach dem Trocknen erdige Masse, die fast nur aus saurem harnsaurem Ammoniak besteht. Der Harn der pflanzenfressenden Säugethiere, wie z. B. der Pferde- und Rindvieh-Harn, ist im Allgemeinen alkalisch, enthält Harnstoff, wenig Harnsäure, dagegen viel Hippursäure, ferner Kali-Bicarbonat, milchsaures Kali und freie Kohlensäure, aber keine phosphorsauren Alkalien, und setzt ein Sediment von kohlensaurer Kalk- und Talkerde ab.

1. Harnstoff.

Darstellung. Harn wird bis zur dünnen Syrupconsistenz abgedampft, stark abgekühlt und mit ungefähr dem doppelten Volum farbloser, mäfsig concentrirter Salpetersäure vermischt, wobei er durch die Auskrystallisirung des salpetersauren Harnstoffs zu einer breiförmigen Masse erstarrt. Auf einem Filtrum läfst man das Flüssige von ihr ablaufen, wäscht sie ein- oder zweimal mit kaltem Wasser ab und prefst sie dann zwischen Löschpapier stark aus. Durch Auflösen in der kleinsten nöthigen Menge ganz verdünnter siedendheifser Salpetersäure und Krystallisiren erhält man die Verbindung ziemlich farblos. Zur Abscheidung der Säure wird er mit ein wenig Wasser vermischt und durch kohlensauren Baryt zersetzt. Das aus salpetersaurem Baryt und Harnstoff-Lösung bestehende Gemisch wird vorsichtig abgedampft und aus der eingetrockneten

Digitized by Google

Masse der Harnstoff durch Alkohol kalt ausgezogen. Aus der durch Abdestilliren concentrirten Lösung krystallisirt er beim Erkalten heraus.

Eigenschaften. Farblose, 4seitige Prismen, ohne Geruch, von kühlendem Geschmack; schmilzt bei +120° ohne Zersetzung, erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In Wasser sehr leicht löslich, unter starker Kälte-Erzeugung. Aus seiner Lösung wird er durch Salpetersäure und Oxalsäure in glänzenden Krystallschuppen gefällt, was Verbindungen desselben mit jenen Säuren sind. Auch mit anderen Säuren geht er Verbindungen ein, und verhält sich überhaupt wie eine organische Base.

Zusammensetzung $= C^2 H^4 N^2 O^2$.

		Aequiv.		In 100 Th.
Kohlenstoff	—	2	—	19,919
Wasserstoff	—	4	—	6,618
Stickstoff	—	2	—	46,945
Sauerstoff	—	2	—	26,518.

Er enthält dieselben Elemente in denselben Proportionen wie 1 At. cyansaures Ammoniumoxyd, $= \dot{N}H^4 + \dot{C}N$, ein Salz, welches sich auch wirklich mit gröſster Leichtigkeit, schon bei der Krystallisation oder beim Erwärmen, zu Harnstoff umsetzt. (Vrgl. Th. I. S. 112.)

Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt der Harnstoff in Ammoniak und Cyanursäure. Bei einer gewissen Temperatur entsteht hierbei zugleich ein in Wasser unlöslicher, weiſser, amorpher Körper, $C^6 H^4 N^4 O^4$, welcher von Säuren und Alkalien aufgelöst und im Sieden dadurch in Cyanursäure verwandelt wird. Mit den Elementen von 2 At. Wasser bildet der Harnstoff kohlensaures Ammoniak, eine Verwandlung, welche er nicht in reinem Wasser, wohl aber im Harn bei dessen Fäulniſs erleidet. Durch starke Säuren und Alkalien wird er ebenfalls in Kohlensäure und Ammoniak verwandelt.

Der Harnstoff wird ferner bei der wechselseitigen Zersetzung von Cyan und Wasser, und auf mehrfache Weise aus Harnsäure und deren Zersetzungsproducten erzeugt. (Siehe Harnsäure.)

Digitized by Google

2. Harnsäure.

Vorkommen. Aufser im Harn und den Harnsteinen, als harnsaures Natron in den Gelenk-Concretionen Gichtkranker.

Darstellung. Steine aus Harnsäure, oder am besten Schlangenexcrement, d. h. Harnsäure mit verschiedenen fremden Stoffen verbunden oder verunreinigt, werden in verdünntem kaustischem Kali gelöst, die Auflösung filtrirt und siedend heifs in einen Ueberschufs von verdünnter heifser Schwefelsäure gegossen. Die gefällte Harnsäure wird ausgewaschen und getrocknet. Ist sie nicht weifs, so wird sie noch einmal aufgelöst und wieder gefällt. Oder man leitet in die Lösung der Harnsäure in Kali einen Strom von Kohlensäuregas, wodurch weifses, zweifach-harnsaures Kali gefällt wird, welches man nach mehrmaligem Auswaschen durch Schwefelsäure zersetzt.

Eigenschaften. Leichtes weifses, aus feinen Krystallschuppen bestehendes Pulver, ohne Geschmack und Geruch, in Wasser in höchst geringer Menge löslich, unlöslich in Alkohol und Aether. Ohne Zersetzung löslich in concentrirter Schwefelsäure, durch Wasser wieder fällbar. In Salpetersäure leicht löslich unter Zersetzung, beim Abdampfen eine purpurrothe Masse hinterlassend. Giebt bei der Destillation, unter anderen Producten, viel Cyanwasserstoffsäure, ein Sublimat, bestehend aus Harnstoff und Cyanursäure, und stickstoffhaltige Kohle.

Zusammensetzung: $\dot{H} + C^5 H N^2 O^2$.

	Aequiv.	In 100 Th.
Kohlenstoff	— 5 —	35,614
Wasserstoff	— 2 —	2,366
Stickstoff	— 2 —	33,564
Sauerstoff	— 3 —	28,456.

Die Harnsäure ist eine nur sehr schwache Säure, die neutralen harnsauren Alkalien sind weifs, körnig krystallinisch, in Wasser sehr schwer löslich, aber leicht löslich in überschüssigem Kali. Kohlensäure fällt daraus saures Salz in Gestalt einer durchscheinenden Gallerte, die bald pulverig zusammenfällt. In derselben Form scheidet sich das saure Ammoniaksalz aus, wenn das aufgelöste Kalisalz mit

Digitized by Google

Salmiak vermischt wird. Nachher sinkt es zu einem weifsen Pulver zusammen.

Aus der Harnsäure kann durch oxydirende Einwirkungen eine grofse Reihe von neuen Körpern hervorgebracht werden. Die merkwürdigsten sind folgende:

1. *Allantoïn*, $C^8 H^6 N^4 O^6 + \dot{H}$. Es kommt natürlich vor in der Allantoïnflüssigkeit der Kühe, aus der es nach dem Concentriren durch Abdampfen herauskrystallisirt. Harnsäure, mit Wasser und Bleisuperoxyd erhitzt, verwandelt sich damit geradeauf in oxalsaures Bleioxyd, Harnstoff und Allantoïn. Ersteres scheidet sich unlöslich ab, die beiden letzteren lösen sich auf. Aus der siedend heifs filtrirten Lösung krystallisirt zuerst das Allantoïn, aus der Mutterlauge nachher der Harnstoff.

Das Allantoïn krystallisirt in kleinen, farblosen, rhomboïdrischen Prismen, ist geschmacklos, in Wasser sehr schwer löslich. Beim Erhitzen wird es zerstört. In Kali aufgelöst und gekocht, verwandelt es sich, durch Aufnahme der Elemente von 6 At. Wasser, in Oxalsäure und Ammoniak. Mit Schwefelsäure erhitzt, giebt es schwefelsaures Ammoniak, Kohlensäure und Kohlenoxydgas.

2. *Alloxan*, $C^4 H^2 N O^5$. Entsteht durch Einwirkung von concentrirter kalter Salpetersäure auf Harnsäure, unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und Ammoniak. Das Alloxan scheidet sich beim Eintragen der Harnsäure in die Salpetersäure sogleich als weifses, krystallinisches Pulver ab, welches, nach der völligen Befreiung von Säure, durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Je nach der Temperatur der Auflösung während des Krystallisirens krystallisirt es mit oder ohne Wasser.

Das wasserhaltige Alloxan bildet sehr grofse, glänzende, durchsichtige Krystalle von der Form des Schwerspaths, verwittert an der Luft und verliert 3 At. Wasser; das wasserfreie Alloxan bildet kleinere, härtere, nicht verwitternde Krystalle von der Form des Augits. Das Alloxan ist in Wasser leicht löslich, die Lösung ertheilt der Haut einen widrigen Geruch und färbt sie purpurroth, es schmeckt unangenehm säuerlich salzig, reagirt sauer, wird beim Erhitzen

Digitized by Google

zerstört. Mit Bleisuperoxyd giebt es Harnstoff und kohlensaures Bleioxyd. Seine concentrirte Auflösung zersetzt sich allmälig in Paraban- und Oxalursäure.

3. *Alloxansäure*, $\dot{H} + C^4 H N O^4$. Bildet sich bei der Vereinigung des Alloxans mit den Alkalien. Wird Barytwasser in eine +60° warme Alloxanlösung getropft, so lange bis der jedesmal entstehende weifse Niederschlag sich wieder aufzulösen aufhört, so krystallisirt beim Erkalten alloxansaure Baryterde in kleinen, sehr schwer löslichen Krystallen heraus.

Die Alloxansäure bildet eine strahlig krystallinische, sehr leicht lösliche, sehr saure Masse, löst Zink unter Wasserstoff-Entwickelung auf, wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, kann nicht wieder in Alloxan umgewandelt werden, obgleich sie im wasserhaltigen Zustand mit ihm gleiche procentische Zusammensetzung hat. Durch Kochen ihrer concentrirten Lösung zerfällt sie in Kohlensäure, in *Leukotursäure*, $\dot{H} + C^6 H^2 N^2 O^5$, ein weifses, nur in siedendem Wasser lösliches Krystallpulver, und in *Difluan*, $C^6 H^4 N^2 O^5$, eine amorphe, zerfliefsliche, neutrale Substanz.

4. *Mesoxalsäure*, $\dot{H} + C^3 O^4$. Wird die Auflösung des alloxansauren Baryts bis zum Sieden erhitzt, so theilt sich die Säure in Harnstoff, der sich auflöst, und in Mesoxalsäure, die sich mit der Basis als weifses, unlösliches Salz abscheidet. Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn in eine siedende Lösung von essigsaurem Bleioxyd eine Lösung von Alloxan getropft wird, wobei sich mesoxalsaures Bleioxyd als schweres weifses Pulver abscheidet.

Die Mesoxalsäure ist krystallisirbar, sehr sauer, leicht löslich. Mit Alkali gesättigt, giebt sie mit salpetersaurem Silber einen gelblichen Niederschlag, der bei gelindem Erhitzen der Flüssigkeit unter heftiger Kohlensäure-Entwickelung zu metallischem Silber reducirt wird.

5. *Mykomelinsäure*, $C^8 H^5 N^4 O^5$. Eine Auflösung von Alloxan in kaustischem Ammoniak gesteht nach kurzer Zeit zu einer gelben Gallerte, die das Ammoniaksalz jener Säure ist. Diese scheidet sich als eine gelbe, gallertartige Masse ab, wenn man die Auflösung von Alloxan in Ammoniak

Digitized by Google

zum Sieden erhitzt und mit verdünnter Schwefelsäure fällt. Nach dem Trocknen ist die Mykomelinsäure eine gelbe, erdige, geschmacklose Masse.

6. *Parabansäure*, $\dot{\mathrm{H}} + \mathrm{C^3 \bar{N} O^2}$, bildet sich, wenn Harnsäure oder Alloxan in mäfsig concentrirter Salpetersäure aufgelöst und die Lösung bis zur Syrupsconsistenz abgedampft wird. Bisweilen erhält man sie statt des Alloxans bei der Bereitung dieses letzteren. Die Säure krystallisirt in farblosen, breiten, sehr dünnen Prismen, ist luftbeständig, schmeckt sehr sauer, ist leicht löslich. Mit salpetersaurem Silberoxyd bildet sie einen weifsen Niederschlag, $= \dot{\mathrm{Ag}} + \mathrm{C^3 \bar{N} O^2}$.

7. *Oxalursäure*, $\dot{\mathrm{H}} + \mathrm{C^6 H^3 \bar{N}^2 O^7}$. Die löslichen Salze der Parabansäure scheinen nur momentan zu existiren. Die starken Basen veranlassen sogleich eine Assimilation der Elemente von Wasser, mit denen sich die Parabansäure in Oxalursäure umwandelt.

Löst man Parabansäure in kaustischem Ammoniak und erwärmt, so gesteht die Auflösung zu einer weifsen Masse von feinen, seidenglänzenden Krystallnadeln. Dies ist oxalursaures Ammoniak. Es ist in Wasser sehr schwer löslich.

Wird seine Lösung in heifsem Wasser mit einer Säure vermischt, so scheidet sich die Oxalursäure als ein weifses krystallinisches Pulver ab. Sie ist sehr schwer löslich, schmeckt und reagirt aber sauer. Ihr Silbersalz, $= \dot{\mathrm{Ag}} + \mathrm{C^6 H^3 \bar{N}^2 O^7}$, durch wechselseitige Zersetzung aus dem Ammoniaksalz gebildet, scheidet sich in dicken, weifsen Flocken ab, löslich in heifsem Wasser, woraus es beim Erkalten in feinen seidenglänzenden Nadeln krystallisirt.

Wird eine Auflösung von Oxalursäure einige Zeit lang zum Sieden erhitzt, so verwandelt sie sich in oxalsauren Harnstoff und in Oxalsäure. Auch enthält die krystallisirte Säure die Elemente von 2 At. Oxalsäure und 1 At. Harnstoff.

8. *Alloxantin*, $\mathrm{C^8 H^5 \bar{N}^2 O^{10}}$. Entsteht durch Einwirkung von sehr verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure, oder von reducirenden Materien auf Alloxan; am sichersten erhält man es durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine Alloxanlösung, wobei es mit dem abgeschiedenen Schwe-

Digitized by Google

fel niederfällt. Durch Auflösen in siedendem Wasser wird es davon getrennt.

Es krystallisirt in kleinen, farblosen, harten Prismen, wird in ammoniakalischer Luft rosen- und purpurroth, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Die Lösung giebt mit Barytwasser einen schön veilchenblauen Niederschlag, der beim Erhitzen weifs wird, mit salpetersaurem Silber einen granschwarzen Niederschlag von metallischem Silber. Von Salpetersäure wird es in Alloxan und durch Kochen mit Salzsäure in eine schwer lösliche, krystallinische Säure (Allitursäure) verwandelt.

Wird in eine siedend heifse Lösung von Alloxantin Schwefelwasserstoff geleitet, so bildet sich, unter Fällung von Schwefel, ein neuer Körper, wahrscheinlich $C^8 H^6 N^2 O^{10}$, der schon beim Abdampfen in andere Producte zerfällt. Sättigt man aber die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak, so fällt eine weifse, pulverige Verbindung nieder, die beim Erwärmen blutroth wird, deren Lösung Silbersalze reducirt, Barytwasser weifs fällt, und die aus $C^8 H^7 N^3 O^8$ ($= C^8 H^5 N^2 O^8 + N H^2$?) besteht.

Alloxantin, kalt in Ammoniak gelöst, verwandelt sich damit an der Luft, unter Sauerstoff-Absorption und Bildung von Wasser, in oxalursaures Ammoniak.

9. *Thionursäure,* $C^8 H^5 N^3 O^8 + 2\dot{H}\ddot{S}$ oder $C^8 H^5 N^3 O^6 + 2\dot{H}\dddot{S}$. Wird eine Auflösung von Alloxan kalt mit schwefliger Säure und nachher mit Ammoniak gesättigt und zum Sieden erhitzt, so setzt sie beim Erkalten ein in dünnen, perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirtes, schwer lösliches Salz, thionursaures Ammoniak ab. Die daraus abgeschiedene Säure ist eine weifse, krystallinische, leicht lösliche, saure Masse. Sie enthält die Elemente von 1 At. Alloxan, 1 Aequiv. Ammoniak und 2. At. schwefliger Säure. Das Ammoniaksalz reducirt aus aufgelösten Silbersalzen metallisches Silber.

10. *Uramil,* $C^8 H^5 N^3 O^6$. Eine Auflösung von Thionursäure bis zum Sieden erhitzt, zerlegt sich in Schwefelsäure und in Uramil, welches sich in feinen, seidenglänzenden Blättchen abscheidet und die ganze Flüssigkeit verdickt.

Digitized by Google

Am einfachsten erhält man es durch Kochen einer Auflösung von thionursaurem Ammoniak mit Salzsäure. Es entsteht ferner, unter gleichzeitiger Bildung von Alloxan und freier Salzsäure, wenn eine mit Salmiak vermischte Auflösung von Alloxantin zum Sieden erhitzt wird.

Nach dem Trocknen ist das Uramil weifs, atlasglänzend, in kaltem Wasser unlöslich, löslich in Schwefelsäure und Kali; aus ersterer wird es durch Wasser, aus letzterem durch Säuren wieder gefällt. Von concentrirter Salpetersäure wird es, unter gleichzeitiger Bildung von Stickoxydgas und salpetersaurem Ammoniak, in Alloxan verwandelt.

11. *Uramilsäure,* $C^{16}H^{10}N^{5}O^{15}$?, entsteht durch längeres Erhitzen von Uramil mit verdünnter Schwefelsäure. Krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen, wird beim Trocknen rosenroth, in kaltem Wasser schwer löslich.

12. *Murexid,* $C^{12}H^{6}N^{5}O^{8}$. Dieser schöne Körper, dessen wahre Natur noch nicht hinreichend bekannt ist, entsteht aus den vorhergehenden Producten auf mannigfache Weise. Die am genauesten gekannten Bildungsarten sind: 1) Aus Uramil, durch Erhitzen desselben mit Quecksilberoxyd und Wasser, wobei eine tief purpurrothe Lösung entsteht, aus der das Murexid beim Erkalten auskrystallisirt. 2) Aus Uramil, durch Auflösen in heifsem Ammoniak und Aussetzen an die Luft oder durch Zusatz von Alloxan. 3) Aus Alloxantin, dessen siedend heifs gesättigte Lösung mit überschüssigem Ammoniak und hernach mit Alloxan versetzt wird. 4) Aus Harnsäure; sie wird in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung bis zum anfangenden Rothwerden abgedampft, dann noch heifs mit Ammoniak gesättigt und mit $\frac{1}{2}$ Volum heifsem Wasser verdünnt. In allen diesen Fällen färben sich die Flüssigkeiten, sobald das Murexid gebildet wird, tief purpurroth.

Das Murexid krystallisirt in kleinen 4seitigen Prismen von einer ausgezeichnet schönen, metallisch glänzenden grünen Farbe, ganz ähnlich der der Goldkäfer. Sie sind mit rother Farbe durchscheinend, und geben ein rothes Pulver. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, jedoch mit einer tiefen und prachtvollen purpurrothen Farbe.

Digitized by Google

13. *Murexan*, $C^6 H^4 N^2 O^5$. Von kaustischem Kali wird das Murexid mit prächtig blauer Farbe gelöst, die beim Erwärmen, unter Ammoniak-Entwickelung, verschwindet. Säuren fällen dann aus der farblosen Lösung das Murexan in Gestalt eines aus gelblichen oder weifsen, perlmutterglänzenden Blättchen bestehenden Niederschlags. Auch aus der siedendheifs gesättigten Lösung des Murexids in Wasser wird durch Salzsäure Murexan gefällt, unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniak, Alloxan, Alloxantin und Harnstoff.

Das Murexan ist ein dem Uramil sehr ähnliches, leichtes, lockeres, seidenglänzendes Pulver, das sich in ammoniakhaltiger Luft röthet; in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, löslich in concentrirter Schwefelsäure und durch Wasser unverändert fällbar. In Ammoniak leicht löslich ohne Farbe; an der Luft färbt sich die Lösung, unter Sauerstoff-Absorption, tief purpurroth und bildet grüne Krystalle von Murexid. Bei Ueberschufs von Ammoniak wird sie wieder farblos und giebt oxalursaures Ammoniak.

3. Xanthin.

Vorkommen. Bis jetzt nur in einigen wenigen, ganz daraus bestehenden Blasensteinen von Menschen.

Eigenschaften. Als Stein bräunlich fleischfarben. Im gereinigten Zustand blafsgelbliche, unkrystallinische, in Wasser unlösliche Masse. Löslich in Ammoniak und kaustischem Kali, woraus es selbst durch Kohlensäure, nicht aber, wie die Harnsäure, durch Salmiak gefällt wird. Ohne Gasentwickelung löslich in Salpetersäure, die nach dem Verdunsten nicht eine rothe, sondern eine citrongelbe Masse hinterläfst.

Zusammensetzung $= C^5 H^2 N^2 O^2$.

Ein ihm ähnlicher Körper, das *Guanin*, $C^{10} H^5 N^5 O^2$, eine schwache organische Base, ist im Guano enthalten.

4. Cystin.

Vorkommen. Bis jetzt nur in selten vorkommenden, menschlichen Blasensteinen, die ganz daraus bestehen.

Eigenschaften. Als Stein schmutzig gelblich, durchscheinend, krystallinisch. In reinem Zustande farblos, in

Digitized by Google

durchsichtigen Blättern krystallisirbar, unlöslich in Wasser. Löslich in Säuren und in Alkalien. Die Lösung in Kali, heifs mit Essigsäure gesättigt, setzt es beim Erkalten in Krystallblättern ab. Beim Erhitzen wird es zerstört unter Entwickelung eines ganz eigenthümlichen Geruchs.

Zusammensetzung $= C^6 H^6 N S^2 O^4$. Der Schwefelgehalt beträgt $25\frac{1}{2}$ Procent. Es ist eine schwache Base.

5. Hippursäure.

Vorkommen. In kleiner Menge im normalen Menschenharn, in gröfserer im krankhaften, namentlich diabetischen; in gröfster Menge im normalen Harn der pflanzenfressenden Thiere. Benzoësäure und Zimmtsäure genossen, gehen bei allen Thieren als Hippursäure in den Harn über.

Darstellung. Frischer Pferde- oder Rindvieh-Harn wird mit überschüssiger Kalkmilch versetzt, zum Sieden erhitzt, filtrirt und bis zu etwa $\frac{1}{8}$ eingekocht. Noch lauwarm wird er dann mit Salzsäure übersättigt, wodurch sich die Hippursäure krystallinisch, aber noch etwas gefärbt, ausscheidet. Durch Wiederauflösen in Kalkmilch, Filtriren und Sättigen mit Salzsäure, so wie durch nachheriges Umkrystallisiren, wird sie rein erhalten.

Eigenschaften. Lange, dünne, weifse, 4seitige Prismen, von schwachem Geschmack, in 400 Th. kalten Wassers löslich, ohne Zersetzung schmelzbar. Ueber den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, zerfällt sie in Benzoësäure, Blausäure und andere noch nicht untersuchte Produkte. In Auflösung mit Säuren gekocht, wird sie geradeauf in Benzoësäure und Glycin*) verwandelt. Mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erhitzt, zerfällt sie in Benzoësäure, Kohlensäure und Ammoniak. In Auflösung mit Bleisuperoxyd erhitzt, bildet sie Wasser, Kohlensäure und Benzamid.

Zusammensetzung: $\dot{H} + C^{18} H^8 N O^5$. Sie ist unzweifelhaft eine gepaarte Verbindung.

---

*) Siehe leimgebende Gewebe.

Digitized by Google

Die Haut und deren Absonderung.

Die allgemeine Bedeckung des Körpers besteht aus der Oberhaut, Epidermis, und der Lederhaut, Corium.

Die *Epidermis* ist ein hornartiges Lager ohne Blutgefäfse. Sie besteht aus mikroskopischen, dicht an einander gefügten, platten Zellen. Unter derselben, auf dem Corium, liegt eine schleimartige Schicht (Rete Malpighi), ohne Zweifel noch nicht erhärtete Epidermismasse.

Das *Corium* ist eine feste, elastische, mit Blutgefäfsen versehene Haut, aus sehr festen Zellgewebefasern zusammengewebt. Unter derselben liegt das Unterhaut-Fettzellgewebe, welches die zweierlei Arten von kleinen Hautdrüschen enthält, wovon die einen den wäfsrigen Schweifs, die anderen die fettige Hautschmiere absondern. Die Ausführungsgänge der ersteren öffnen sich in den Poren der Epidermis. — Durch die ganze Haut dunstet aufserdem, nach rein physikalischen Gesetzen, eine Menge Wasser mit etwas Kohlensäure in Gasform ab.

Das Corium wird durch langes Kochen mit Wasser in Leim verwandelt und löst sich auf (siehe unten leimgebende Gewebe). Beim Erkalten erstarrt diese Auflösung zu Gallert. Schneller wird diese Umwandlung durch Säuren bewirkt. — In eine Auflösung von basischem schwefelsaurem Eisenoxyd oder von Quecksilberchlorid gelegt, vereinigt sich die Haut mit diesen Salzen und fault dann nicht mehr. Am ausgezeichnetsten ist ihre Affinität zur Gerbsäure, welche sie aus jeder gerbsäurehaltigen Pflanzeninfusion aufnimmt und womit sie eine in Wasser unlösliche, nicht mehr faulende Verbindung eingeht. Hierauf beruht das Gerben oder die Umwandlung der Häute in Leder.

Die *Epidermis*, die *Nägel*, *Krallen*, *Klauen*, *Hufe*, *Hörner*, *Fischbein*, *Wolle*, *Federn*, *Schuppen*, *Schildpatt* und ähnliche Haut-Fortsetzungen und Bedeckungen scheinen der Hauptmasse nach von einerlei Substanz gebildet und nur durch die Form verschieden zu sein. Alle jene Materien sind in kaustischem Kali löslich, entwickeln dabei Ammoniak und verwandeln sich in Proteïn; sie wer-

Digitized by Google

den von Salpetersäure gelb und zerstört, und liefern bei der trocknen Destillation eine grofse Menge stickstoffhaltiger Producte. Sie enthalten alle, ähnlich den Proteïnkörpern, denen sie sich in der Zusammensetzung sehr nähern, über 3 Proc. Schwefel in organischer Verbindung. Sie enthalten aufserdem kleine Mengen von phosphorsaurem Kalk, Eisenoxyd und Kieselsäure.

Die *Menschenhaare* enthalten einen den leimgebenden Geweben ähnlichen Bindestoff, und einen Proteïnkörper, der über 5 Proc. Schwefel enthält. Dieser grofse Schwefelgehalt ist die Ursache, warum helle Haare durch Metallsalze schwarz gefärbt werden. Aufser etwas phosphorsaurem Kalk und kleinen Mengen anderer Salze enthalten die Haare 0,4 Proc. Eisenoxyd. Die verschiedene Farbe des Haars scheint einen mechanischen, nicht einen chemischen Grund zu haben.

Die fettige *Hautschmiere* vom Menschen enthält ein liquides und ein festes Fett. Sie ist sauer von beigemengter Milchsäure und enthält aufserdem Salze von der wässrigen Ausdunstungsmaterie. Bei den Schaafen besteht sie aus mehreren Fettarten und einer seifeartigen Verbindung von Kali und Kalkerde mit einer fetten Säure.

Der *Schweifs* ist sauer und enthält freie Essigsäure (?) und Kohlensäure. Er enthält nur $\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{2}$ Proc. fester Bestandtheile, bestehend aus unbestimmter thierischer Materie, Salmiak, milchsaurem Ammoniak, Kochsalz und den gewöhnlichen anderen Salzen.

Die Muskeln.

Die feinsten erkennbaren Theilchen der Muskeln sind mikroskopische röthliche Fäden, welche bündelförmig vereinigt sind. Die feinsten Muskelbündel sind von Zellgewebescheiden eingehüllt und werden durch Zellgewebe zu gröfseren Bündeln vereinigt. Eine grofse Menge solcher gröfserer Bündel, von einer gemeinschaftlichen Zellgewebescheide zusammengefafst, macht einen einzelnen Muskel aus. In den Zellgewebescheiden verläuft ein Netz von feinen Blutgefäfsen und Nerven.

Die eigentlichen Muskelfasern oder Fäden bestehen aus

Digitized by Google

Fibrin. Aber aus der Structur der Muskeln geht hervor, dafs man bei ihrer chemischen Untersuchung, aufser dem Fibrin, noch mehrere andere Substanzen, zum Theil von noch unbestimmter Natur, darin finden müsse.

Nach dem völligen Eintrocknen hinterläfst das Fleisch ungefähr nur 23 Procent fester Masse, die übrigen 77 Procent sind also Wasser. Von der festen Masse sind gegen 6 Procent in Wasser löslich. Denn zerhacktes Fleisch hinterläfst nach dem Extrahiren mit Wasser und Trocknen nur 17 Procent.

Diese extrahirte Fleischsubstanz ist weifs, geruch- und geschmacklos, wird nach dem Trocknen gelblich grau und pulverisirbar. Alkohol und Aether ziehen Fett aus, durch Kochen mit Wasser wird sie härter und es löst sich daraus das Zellgewebe zu gelatinirendem Leim auf, zugleich mit einer aus dem Fibrin gebildeten, löslichen, noch nicht näher untersuchten Substanz.

Mit Essigsäure digerirt, quillt das farblose, ungekochte Fleisch zu einer in Wasser löslichen Gallerte auf. Es ist ferner löslich in verdünntem kaustischem Kali, woraus Säuren das Fibrin partiell fällen.

Die aus frischem Fleisch ausgeprefste rothe Flüssigkeit reagirt sauer von freier Milchsäure und Phosphorsäure und coagulirt beim Erhitzen. Das Coagulum ist Albumin, gefärbt durch Hämatin, welches erst zuletzt coagulirt.

Die von dem Albumin abfiltrirte Flüssigkeit ist fast farblos. Nach dem Verdunsten hinterläfst sie ein gelbbraunes saures Extract (Fleischextract), wovon ein Theil in Alkohol löslich, ein anderer darin nicht löslich ist. Es ist ein Gemenge von Salzen mit Kreatin und Kreatininsalzen und mehreren anderen, weniger genau gekannten organischen Substanzen, die auch aus anderen thierischen Flüssigkeiten, namentlich aus dem Harn, in dieser gemengten Extractform erhalten werden. Die Salze bestehen hauptsächlich aus milchsaurem und phosphorsaurem Kali, Chlorkalium und phosphorsaurer Talkerde. Chlornatrium und phosphorsaurer Kalk sind nur in sehr kleiner Menge, und schwefelsaure Salze gar nicht vorhanden.

Digitized by Google

Das *Kreatin*, $C^8 H^9 N^3 O^4 + 2H$, ist in dem Fleische aller Thiere enthalten, aber nur in kleiner und variirender Menge. Das Fleisch von Wild und Hühnern, und besonders das vom Kabeljau, eignet sich am besten zu seiner Darstellung. Das zerhackte Fleisch wird mit Wasser ausgezogen und ausgeprefst, die Flüssigkeit zur Coagulation des Albumins gekocht, die Phosphorsäure und ihr Talkerdesalz durch Neutralisiren mit Barytwasser gefällt, die Flüssigkeit filtrirt und bis zu $\frac{1}{20}$ abgedampft, worauf nach und nach das Kreatin auskrystallisirt, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Es bildet farblose glänzende Prismen von schwachem bitterem Geschmack, in Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich. Bei 100° verliert es die 2 At. Wasser.

Das *Kreatinin*, $C^8 H^7 N^3 O^2$, eine organische Base, die mit Säuren krystallisirende Salze bildet, entsteht durch Erhitzen des Kreatins mit Säuren, am besten Salzsäure, mit der verbunden es beim Verdunsten zurückbleibt. Es bildet farblose Prismen, ist in Wasser viel löslicher als das Kreatin, reagirt alkalisch und treibt das Ammoniak aus.

Das *Sarkosin*, $C^6 H^7 N O^4$, ebenfalls eine Base, entsteht durch Erhitzen des Kreatins mit Alkalien, wobei dieses, unter Bindung der Elemente von 2 At. Wasser, in Sarkosin und Harnstoff zerfällt, welcher letztere durch das Alkali in Ammoniak und Kohlensäure verwandelt wird. Bei Anwendung von Barythydrat entwickelt sich daher Ammoniak und es scheidet sich kohlensaurer Baryt aus. Farblose rhombische Prismen, in Wasser sehr leicht löslich, schmelzbar, sublimirbar, von süfslich scharfem Geschmack, nicht alkalisch.

Die Knochen.

Die Knochen sind von allen übrigen Organen durch ihren überwiegenden Gehalt an unorganischer Substanz, nämlich an phosphorsaurer Kalkerde (Knochenerde), ausgezeichnet. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als eine gleichmäfsige, structurlose, durchsichtige Masse, in welche

Digitized by Google

kleine, mit gefäſsreichem Gewebe erfüllte Röhrchen, die *Markkanälchen* und kleine, undurchsichtige Zellchen mit sehr feinen strahlig verlaufenden Kanälchen, die *Knochenzellchen*, eingelagert sind. In den letzteren scheint ein Theil der Knochenerde abgelagert zu sein.

Stellt man einen Knochen in sehr verdünnte Salzsäure, so wird die Knochenerde ausgezogen und es bleibt der organische Theil, der *Knorpel*, verwebt mit allen im Knochen enthaltenen feinen Gefäſsen und Membranen, biegsam, weich, durchscheinend und mit der Form des Knochens zurück. Beim Trocknen schrumpft er etwas ein, wird hart und zerbrechlich, bleibt aber durchscheinend. Durch Kochen mit Wasser löst er sich zu gelatinirendem Leim auf.

Wasser, welches höher als bis zu + 100°, also unter höherem Druck erhitzt ist, zieht aus Knochen allen Knorpel, zu Leim aufgelöst, aus, mit Hinterlassung der reinen *Knochenerde.*

Werden Knochen bei Luftzutritt gebrannt, so werden die organischen Bestandtheile zerstört und es bleibt die Knochenerde ebenfalls weiſs und mit der Form des Knochens zurück. Sie besteht aus phosphorsaurer Kalkerde, $= \dot{\mathrm{Ca}}^8 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}^3$ (wahrscheinlich $\dot{\mathrm{Ca}}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$ und $2 \dot{\mathrm{Ca}}^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$) gemengt mit kohlensaurer Kalkerde, in variirender Menge bei verschiedenen Thieren, und aus kleinen Mengen phosphorsaurer Talkerde und Fluorcalcium. Die kohlensaure Kalkerde ist als solche in dem lebenden Knochen enthalten. Es ist wahrscheinlich, daſs die durchsichtige, structurlose Hauptmasse der Knochen eine chemische Verbindung von leimgebendem Gewebe mit dem phosphorsauren Kalk ist.

Den relativen Gehalt an Knorpel und Knochenerde, durch Calcination der Knochen bestimmt, findet man in den verschiedenen Knochen des Körpers, in verschiedenem Alter und in den Knochen der verschiedenen Thierklassen etwas abweichend. In dem Os parietale von einem Menschen z. B. sind $68\frac{1}{2}$, in dem Sternum dagegen $64\frac{1}{2}$, in der Tibia 66 Proc. Knochenerde gefunden worden. — Menschenknochen, vollkommen ausgetrocknet, enthalten über 11 Proc. kohlensaure Kalkerde, oder 3 mal mehr als Ochsenknochen.

Digitized by Google

Bei der krankhaften Knochen-Erweichung hat man die Knochenerde bis auf 14 Procent vermindert gefunden.

Die *Zähne* enthalten dieselben Bestandtheile wie die Knochen, aber weniger Knorpel. Der eigentliche Zahnknochen beim Menschen enthält über 64 Proc. phosphorsauren Kalk, über 6 Proc. kohlensaure Kalkerde mit Talkerde, und 28 Proc. Knorpel. Der *Schmelz* der Zähne dagegen, der aus aufrechtstehenden, dicht vereinigten, mikroskopischen Fasern oder Nadeln besteht, enthält keinen Knorpel; er enthält ungefähr 88 Proc. phosphorsauren Kalk (mit etwas Fluorcalcium) und 10 Procent kohlensaurer Kalkerde mit Talkerde.

Das Geweih des Hirschgeschlechts hat die Zusammensetzung der Knochen.

Die leimgebenden Gewebe.

Die *Knorpel* im Allgemeinen, die *Sehnen*, die *Bänder*, das *Zellgewebe*, die *serösen Häute*, das *Corium* erleiden durch Kochen mit Wasser eine Veränderung, sie lösen sich zu Leim auf, dessen Lösung beim Erkalten zu einer Gelée erstarrt.

Die fibrösen Knorpel der Nase, des Ohrs, der Luftröhre, der Gelenkenden der Knochen, ferner gewisse elastische Ligamente, die faserige Haut der Arterien erleiden diese Veränderung gar nicht oder nur sehr langsam und erfordern dazu ein sehr langes Kochen. Aber durch Zusatz von Mineralsäuren werden auch sie leicht gelöst.

Der aus allen diesen, auch durch ihre Structur sehr verschiedenen Geweben entstehende Leim ist von zweierlei Art, gewöhnlicher *Leim* (Colla) und *Chondrin*.

1. Leim.

Bildung. Aus dem Knochenknorpel, dem Hirschhorn, den Fischknochen, der Haut (Corium), den Sehnen, serösen Häuten, der Hausenblase. Die von diesen Substanzen durch Kochen mit Wasser erhaltene Auflösung gesteht beim Erkalten zu einer steifen Gelée, welche nach dem Austrock-

Digitized by Google

nen den gewöhnlichen Tischlerleim ausmacht. Einen reinen Leim erhält man am leichtesten durch Kochen von geraspeltem Hirschhorn, von Hausenblase oder von einem reinen, von der Knochenerde befreiten Knochenknorpel mit Wasser und Filtriren der Lösung bei ungefähr + 50°.

Eigenschaften. Farblos, durchsichtig, hart, geschmack- und geruchlos; erweicht beim Erhitzen und wird zerstört. In kaltem Wasser quillt er auf und wird dann beim Erwärmen klar aufgelöst. Die Lösung bildet beim Erkalten eine klare Gallerte, selbst wenn sie nur $\frac{1}{100}$ Leim enthält, was jedoch bei dem Leim aus verschiedenen Geweben variirt. In Alkohol und Aether ist er unlöslich. Beim Verbrennen hinterläfst er stets etwas Knochenerde. Durch Destillation mit Schwefelsäure und Braunstein oder zweifachchromsaurem Kali entstehen daraus dieselben Producte wie aus den Proteïnkörpern (S. 167.).

Die Auflösung dieses Leims wird durch Alaun, neutrales schwefelsaures Eisenoxyd, neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd *nicht* gefällt.

Die Zusammensetzung der leimgebenden Gewebe und des Leims scheint noch nicht mit Sicherheit festzustehen. Sie nähert sich der der Proteïnkörper, jedoch ist der Schwefelgehalt viel kleiner.

Gerbsäure schlägt den Leim aus seiner Auflösung vollständig nieder. Je nachdem die Leimlösung in einen Ueberschufs von Gerbsäure gegossen oder umgekehrt verfahren wird, entstehen ungleich zusammengesetzte Verbindungen. Der anfänglich weifse, flockige Niederschlag geht gewöhnlich zu einer dicken, zähen, klebenden Masse zusammen.

Chlorgas, in eine Leimlösung geleitet, fällt daraus eine weifse, häutige, zähe Masse, die im feuchten Zustand nach chloriger Säure riecht, nach vorsichtigem Trocknen in Wasser unlöslich ist und chlorige Säure enthält.

Essigsäure löst den Leim leicht auf; die Auflösung leimt zwar, gelatinirt aber nicht.

Zersetzungen des Leims. Durch langes Kochen, besonders bei einer Temperatur viel über + 100°, verliert seine Lösung die Eigenschaft zu gelatiniren. Beim Verdun-

Digitized by Google

sten trocknet sie dann zu einer gelblichen, gummiartigen Masse ein, die in kaltem Wasser leicht löslich ist. Die hierbei stattfindende Veränderung scheint auf einer Assimilation der Elemente von Wasser zu beruhen.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Leim farblos auf. Wird die Lösung mit Wasser verdünnt und lange gekocht, so erhält man daraus, nach dem Sättigen der Säure mit Kreide, Glycin.

Mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Kali gekocht, entwickelt der Leim Ammoniak und verwandelt sich in *Leucin* (S. 167.) und *Glycin*. Neutralisirt man die Lösung, wenn sich kein Ammoniak mehr entwickelt, genau mit Schwefelsäure, verdunstet zur Trockne und kocht die Masse mit Alkohol aus, so löst dieser das Leucin und das Glycin auf. Nach dem Abdestilliren des Alkohols bis zur Trockne wird aus dem Rückstand das leichter lösliche Leucin durch kalten Weingeist, nach und nach in kleinen Mengen angewandt, ausgezogen. Das Glycin, in einer gröfseren Menge siedenden Alkohols aufgelöst, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten.

Das *Glycin* (Leimzucker), $C^4H^4NO^3 + \dot{H}$, eine organische Base, entsteht auch durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien auf Cholsäure (S. 177.), so wie durch Erhitzen von Hippursäure mit concentrirter Salzsäure (S. 192.), auf welche Weise es am leichtesten rein zu erhalten ist. Nachdem sich der gröfste Theil der Benzoësäure beim Erkalten abgeschieden hat, wird die Flüssigkeit bis fast zur Trockne verdunstet, um die meiste übrige Benzoësäure und Salzsäure zu verflüchtigen. Der Rückstand enthält das wohl krystallisirbare salzsaure Glycin, dessen Lösung mit Ammoniak und darauf mit Alkohol versetzt wird, wodurch sich das Glycin als krystallinischer Niederschlag ausscheidet.

Es bildet farblose rhombische Prismen, schmeckt süfs, ist in 4 Th. Wassers und nur wenig in Alkohol löslich, schmilzt bei 178° unter Zersetzung und bildet mit den Säuren krystallisirende Salze. Indessen verbindet es sich auch mit Basen und selbst mit Salzen.

Digitized by Google

2. Chondrin.

Bildung. Aus den permanenten (nicht verknöchernden) Knorpeln, mit Ausnahme der Faserknorpel, also aus den Rippen-, Gelenkkopf-, Luftröhren-, Nasen-Knorpeln, aus dem elastischen Gewebe, z. B. der Arterien, aus der Cornea, aus dem Knochenknorpel vor der Ossification.

Eigenschaften. Die Lösung erstarrt beim Erkalten, wie die des gewöhnlichen Leims; im trocknen Zustand sieht es wie dieser aus. Aber seine Lösung wird nicht allein gefällt durch Gerbsäure, sondern auch durch Essigsäure, Alaun, essigsaures Bleioxyd und schwefelsaures Eisenoxyd, welche den anderen Leim nicht fällen. Der Niederschlag mit Alaun bildet große, dichte, weiße Flocken, löslich in überschüssigem Alaun und mehreren anderen Salzlösungen. Der Niederschlag vom Eisensalz enthält 87,59 Proc. Chondrin und 12,41 Proc. schwefelsaures Eisenoxyd. Das Chondrin hinterläßt beim Verbrennen über 4 Procent Knochenerde und enthält ebenfalls Schwefel.

Der *Leim aus den Knochen der Knorpelfische* ist von den beiden anderen Leimarten dadurch verschieden, daß seine Auflösung nicht gelatinirt; im Uebrigen verhält er sich wie Chondrin. — Aehnlich verhält sich die organische Substanz der Fischschuppen, die ungefähr 50 Proc. Knochenerde enthalten *).

Das Fett.

Das Fett kommt im thierischen Körper auf mannigfache Weise vor, theils verseift in Auflösung, theils als Kügelchen in Flüssigkeiten suspendirt, theils frei in Geweben abgelagert oder in besonderen Fettzellen eingeschlossen; auf die letztere Art z. B. unter der Lederhaut.

---

*) Die rohe *Seide* besteht aus ungefähr 53 Proc. Seidenfaser, 20 Leim, 24 Albumin und etwas Fett. Der Leim verhält sich wie gewöhnlicher Leim, gelatinirt aber nicht; die eigentliche Seidenfaser nähert sich in ihrem Verhalten der Epidermis-Substanz.

Digitized by Google

Die thierischen Fettarten kommen hinsichtlich ihrer chemischen Verhältnisse mit denen des Pflanzenreichs überein, daher die wichtigeren bereits bei diesen angeführt sind. Gewisse fette Körper sind bis jetzt nur im Thierreich gefunden worden, wie z. B. das Butyrin, das Cetin, die meisten aber sind beiden Naturreichen gemeinschaftlich.

Die Flüssigkeit der serösen Häute.

Die bei Wassersuchten angesammelte Flüssigkeit enthält Albumin in verschiedener Menge (zuweilen bis zu 7 Procent) und die Salze des Fleischextracts; sie ist aber alkalisch von Natron-Carbonat oder -Albuminat. Dieselben Bestandtheile nebst etwas Harnstoff enthält der Liquor Amnii und die Flüssigkeit in den Hydatiden. — Auch das Wasser von Wassersuchten enthält zuweilen Harnstoff und in feinen Blättchen suspendirtes Cholesterin. Durch Kochen oder durch Salpetersäure werden diese Flüssigkeiten mehr oder weniger unklar oder coagulirt.

Der Schleim.

In dem von den Schleimhäuten abgesonderten Schleim sieht man mikroskopische klare Körnchen und abgestofsene Zellchen oder Stückchen vom Oberhäutchen (Epithelium) der Schleimhäute.

Der Nasenschleim, im normalen Zustand, enthält gegen 93 Proc. Wasser, 5 Proc. Schleim, eine Spur Albumin und die gewöhnlichen Salze. Der Schleim ist in Wasser nicht löslich, quillt aber darin zu einem klaren, fadenziehenden Liquidum wie aufgelöst auf. Der trockne Schleim ist gelb. Mit concentrirter Essigsäure schrumpft er ein, ohne sich zu lösen. Von kaustischem Kali wird er zu einem dünnen Liquidum aufgelöst. Er enthält Stickstoff, scheint jedoch nicht zu den Proteïnstoffen zu gehören. Aehnlich, jedoch nicht ganz gleich, verhält sich der Schleim der anderen Schleimhäute, wie z. B. der Gedärme, des Magens, der Harnblase.

Beim Schnupfen enthält die secernirte dünne Flüssig-

Digitized by Google

keit keinen Schleim, sondern Albumin und viel Kochsalz. Das später abgesonderte dickere, eiterartige Liquidum enthält wieder Schleim und ein eigenes gelbes Fett.

Das Auge.

Die *Sclerotica,* aus sehr dicht verwebten sehnigen Fasern gebildet, läfst sich, gleich dem Corium, durch langes Kochen mit Wasser zu Leim auflösen; sie enthält kein Fibrin.

Die *Cornea* gehört zu den Faserknorpeln und verhält sich eben so; aber Essigsäure, worin sie aufquillt, zieht auch eine kleine Menge Fibrin oder Albumin aus.

Das *schwarze Pigment,* in Gestalt mikroskopischer, brauner Körnchen in einem eigenen zelligen Gewebe auf der Choroïdea abgelagert, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren; löslich in Kali mit dunkelgelber Farbe und durch Säuren wieder fällbar. Seine Asche enthält Eisenoxyd. Ist vielleicht verändertes Hämatin.

Der *Humor vitreus* und der *H. aqueus* bestehen aus Wasser mit nicht ganz 2 Proc. darin gelöster fester Substanzen. Beim H. vitreus sind diefs Albumin, Kochsalz, unbestimmte organische Materie und Harnstoff; der H. aqueus dagegen enthält fast kein Albumin.

Die *Krystalllinse* besteht aus zwiebelartig über einander gelagerten Schichten oder Blättern, die aus dicht an einander gefügten klaren Fasern (wahrscheinlich Röhrchen) zusammengesetzt sind und eine sehr concentrirte Flüssigkeit enthalten. Sie enthält weder Blutgefäfse noch Nerven. Ihre Substanz verhält sich ganz wie das Globulin des Bluts. Mit Wasser zerrieben, löst sich der gröfste Theil der Masse der Krystalllinse auf. Beim Erhitzen coagulirt die Lösung, aber nicht zu einer zusammenhängenden, sondern zu einer körnigen Masse, die in Essigsäure leicht löslich ist. Diese Coagulation findet in der Krystalllinse statt, wenn diese in siedendes Wasser, in Alkohol, in Säuren gelegt wird.

Digitized by Google

Das Cerumen.

Das von kleinen Drüschen im äufseren Gehörgang abgesonderte Ohrenschmalz enthält in emulsionsartiger Verbindung ein weiches Fett, Albumin, eine gelbe, sehr bittere und noch eine andere, eigene Substanz, und die gewöhnlichen extractartigen Materien und Salze. Durch Aether wird das Fett, durch Alkohol die bittere Substanz ausgezogen.

Der Eiter.

Der Eiter, ein durch einen anomalen Absonderungsprocefs entstehendes Krankheitsproduct, ist ein gelbliches, undurchsichtiges, gleichförmiges Liquidum. Unter dem Mikroskop erscheint er als eine klare Flüssigkeit, die mit undurchsichtigen, runden, an der Oberfläche granulirten und im Innern mit Kernchen versehenen Körperchen erfüllt ist. In Wasser läfst er sich gleichförmig vertheilen; in der Ruhe setzen sich dann die Eiterkörperchen als ein gelblicher Bodensatz ab, während das überstehende Liquidum klar und farblos wird.

Der Eiter enthält ungefähr 86 Proc. Wasser und 14 Proc. fester Bestandtheile. Beim Erhitzen und durch Alkohol coagulirt er.

Bei der Analyse findet man im Eiter zweierlei albuminartige Körper, mehrere Fettarten, worunter Cholesterin und die gewöhnlichen Salze und unbestimmten extractartigen Materién.

Die Eiterkörperchen bestehen aus einem albuminartigen, dem Globulin des Bluts sich sehr ähnlich verhaltenden Körper. Von Essigsäure werden sie aufgelöst, mit Zurücklassung der höchst kleinen Kerne.

Das Eiterserum enthält Albumin und zuweilen noch eine andere, noch wenig gekannte Substanz (Pyin), deren Lösung in Wasser durch Alkohol, Gerbsäure, Essigsäure und besonders vollständig durch Alaun gefällt wird, nicht aber durch Kaliumeisencyanür. Die Niederschläge sind im überschüssigen Fällungsmittel unlöslich.

Vom *Schleim* unterscheidet sich der Eiter durch seine

Digitized by Google

andere äufsere Beschaffenheit, durch die andere Form seiner mikroskopischen Körperchen, durch sein anderes Verhalten zu Wasser, und dadurch, dafs er mit kaustischem Kali dick, schleimig, gallertartig wird und sich in Essigsäure vollkommen zu einer Emulsion vertheilt, während Schleim durch Alkali dünner wird und durch Essigsäure zu einer flockigen, häutigen Masse coagulirt.

Die Milch.

Die characterisirenden Bestandtheile der Milch sind Fett, Caseïn und Milchzucker. Die beiden letzteren befinden sich in Auflösung, das Fett ist in Gestalt von Kügelchen darin suspendirt. Aufserdem enthält sie die gewöhnlichen extractartigen Materien und Salze der thierischen Flüssigkeiten, und darunter besonders phosphorsaure Erdsalze und etwas Eisenoxyd.

Unter dem Mikroskop erscheint die Milch als ein klares Liquidum, erfüllt mit unendlich vielen klaren Kügelchen, von ungleicher Gröfse, mehrentheils aber kleiner als die Blutkörperchen. Sie scheinen mit einer, vielleicht aus coagulirtem Caseïn bestehenden Hülle umgeben zu sein, welche das Fett einschliefst.

Die Quantität der festen Bestandtheile in der Milch variirt zwischen 10 und 13 Procent, das Uebrige ist Wasser. Das Fett beträgt durchschnittlich 3, der Milchzucker 4, das Caseïn 5, die Salze $\frac{1}{2}$ Procent. Je nach der Nahrung ist sie bald schwach sauer, bald schwach alkalisch, meistens das letztere. Durch eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Natron können die Milchkügelchen, gleich wie beim Blut die Blutkörperchen, abgeschieden werden, so dafs dann die Caseïnlösung klar abzufiltriren ist.

Die Milch coagulirt nicht beim Erhitzen, wohl aber durch Säuren, durch freiwillige Säuerung und durch die Schleimhaut des Kälbermagens (Lab). Beim Abdampfen bildet sie auf der Oberfläche eine Haut von coagulirtem Caseïn.

Das Colostrum ist an festen Bestandtheilen reicher als die gewöhnliche Milch. Aufser den viel kleineren Milch-

Digitized by Google

kügelchen bemerkt man darin gröfsere warzige oder körnige Massen.

1. Butter.

Der in der Ruhe auf der Milch sich abscheidende Rahm wird von den Milchkügelchen gebildet, die sich als specifisch leichter grofsentheils an die Oberfläche erheben. Beim Buttern werden ihre Hüllen zerstört und ihr Inhalt klebt dann zu Fettklümpchen, zu Butter, zusammen. Die gelbe Farbe der Butter ist zufällig und rührt von gewissen Bestandtheilen aus der Nahrung her. In ranziger Butter sind Spuren von flüchtigen Buttersäuren frei geworden. Die Butter schmilzt bei ungefähr + 32°.

Die Butter besteht aus Margarin, Elaïn und Butyrin (vergl. S. 61.), deren vollständige directe Trennung aber bis jetzt noch nicht gelungen ist. Wird die Butter längere Zeit bei einer Temperatur zwischen + 16° und 19° gehalten, so scheidet sich ein grofser Theil des Elaïns und Butyrins als ein liquides, abgiefsbares Oel ab. Warmer Alkohol löst aus demselben fast nur Butyrin auf, welches nach Zusatz von Wasser und Abdestilliren des Alkohols isolirt erhalten wird. Das Butter-Elaïn scheint übrigens von dem gewöhnlichen Elaïn verschieden zu sein.

2. Caseïn.

Wenn nicht die Hüllen der Milchkügelchen aus Caseïn im coagulirten Zustand bestehen, was noch ungewifs ist, so befindet sich alles Caseïn in der Milch in Auflösung, wahrscheinlich gebunden an Natron. Ohne die Fettkügelchen ist das Milchserum analog dem Blutserum.

Darstellung. Abgerahmte Milch wird mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, wodurch das Caseïn in Verbindung mit der Säure unlöslich abgeschieden wird. Das weifse Coagulum wird abfiltrirt, gewaschen und noch nafs mit kohlensaurem Bleioxyd digerirt, wodurch ihm die Schwefelsäure entzogen und das frei werdende Caseïn mit Bleioxyd verbunden im Wasser aufgelöst wird. Durch Kohlensäure- oder Schwefelwasserstoffgas wird das Blei gefällt. Oder

Digitized by Google

man verdunstet die Milch zur Trockne, zieht aus dem gepulverten Rückstand alles Fett durch kochenden Aether aus, löst ihn dann in Wasser und fällt das Caseïn, zur Trennung von den anderen Substanzen, durch Alkohol.

Eigenschaften. Sehr ähnlich denen des Albumins und Fibrins, übrigens etwas variirend bei verschiedenen Thierarten. Wie jene hat es zwei Zustände, einen uncoagulirten und einen coagulirten. Wird seine etwas schleimige Lösung in Wasser abgedampft, so überzieht sie sich mit einer weifsen, nach dem Abnehmen sich stets erneuernden Haut von coagulirtem Caseïn. Trocken ist es gelblich, gummiartig, geschmacklos, in Wasser nicht wieder vollständig löslich. Von Säuren wird es aus dieser Lösung verbunden mit der Säure gefällt. Auch von Essigsäure wird es gefällt, was mit dem Albumin nicht geschieht. Diese Niederschläge sind in einem Ueberschufs der Säure löslich. Das Caseïn kann daraus wieder im löslichen Zustand abgeschieden werden. Im Uebrigen verhält es sich wie Albumin, mit dem es auch fast gleiche Zusammensetzung hat. Auch hinterläfst es beim Verbrennen eine bedeutende Menge phosphorsauren Kalk.

Coagulirtes Caseïn. Die Lösung des Caseïns coagulirt nicht durch Erhitzen, wie die des Albumins. Erst beim Abdampfen geht es, auf der Oberfläche sich als Haut abscheidend, allmählig und nur theilweise in den unlöslichen Zustand über. Die eigentliche Coagulation desselben wird auf eine ganz eigenthümliche, bis jetzt nicht genügend erklärbare Weise bewirkt, nämlich durch Berührung mit der inneren Schleimhaut des Kälbermagens. Abgerahmte Milch, mit einem kleinen, ausgewaschenen Stückchen vom Kälbermagen (Lab) bis zu + 30° bis 40° erwärmt, coagulirt so vollständig, dafs nur Spuren von Caseïn in den Molken aufgelöst bleiben. Das so gebildete, mit Fett vermengte Coagulum macht im getrockneten Zustande den *Käse* aus. Durch Aether läfst sich das Fett ausziehen.

Das coagulirte Caseïn ist in Wasser unlöslich oder nur sehr wenig löslich. In verdünnter warmer Essigsäure, so wie in Alkalien löst es sich leicht auf.

Digitized by Google

Eine Auflösung von Caseïn geht nach einiger Zeit in stinkende Fäulnifs über. Im Zustand von Käse erleidet es eigenthümliche Veränderungen; es bildet sich dabei unter anderen, nicht genau bekannten Producten Valeriansäure und Leucin *).

Mit Schwefelsäure und zweifach-chromsaurem Kali oder Braunstein destillirt, liefert das Caseïn dieselben Producte wie Albumin, Leim etc.

Wird es mit Kalihydrat und wenig Wasser zusammengeschmolzen, bis sich Ammoniak und Wasserstoff zu entwickeln anfangen, so enthält die Masse Valeriansäure, Buttersäure und einen neugebildeten Körper, das *Tyrosin*, $C^{16}H^{9}NO^{5}$, welches durch Sättigen der in wenigem heifsen Wasser gelösten Masse mit Essigsäure sich in Gestalt feiner Nadeln ausscheidet. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, in Alkohol und Aether unlöslich.

3. Milchzucker.

Darstellung. Nachdem aus der Milch der Käse durch Lab abgeschieden ist, bleibt eine gelbliche Flüssigkeit, die *Molken.* Zur Syrupdicke abgedampft, schiefst daraus, nach längerer Ruhe an einem kühlen Ort, der Milchzucker an, der durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt wird.

Eigenschaften. Farblose, durchscheinende 4seitige Prismen von blättrigem Bruch; schmeckt nur schwach süfs, in Wasser langsam löslich und selbst aus der siedendheifs gesättigten Lösung nur langsam krystallisirend. In Alkohol wenig löslich. Beim Erhitzen schmilzt er unter Verlust von 2 Atomen Wasser. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird er in Traubenzucker verwandelt, mit Salpetersäure bildet er Oxalsäure, Zuckersäure und Schleimsäure. Mit Basen verbindet er sich.

Zusammensetzung $= \dot{H}^{2} + C^{12}H^{10}O^{10}$.

---

*) Eine ganz ähnliche Veränderung, unter Bildung desselben Products, erleidet der feucht erhaltene Kleber aus Getreidemehl (S. 84.).


Digitized by Google

Der Milchzucker ist mit gewöhnlicher Hefe gährungsfähig und erzeugt Alkohol, jedoch treten die Gährungserscheinungen damit nur langsam ein und sind wenig lebhaft, wahrscheinlich weil er zuvor in Traubenzucker übergehen mufs. Hierauf beruht die Eigenschaft der Kuh- und besonders der Pferde-Milch, in Weingährung übergehen zu können und zur Bereitung von Branntwein geeignet zu werden. Durch die Wirkung von Caseïn dagegen geht der Milchzucker in Milchsäure über (siehe diese).

4. Milchsäure.

Bildung. Die Milchsäure ist die Ursache der sauren Beschaffenheit der sauren Milch. Sie entsteht bei der Säuerung der Milch aus dem Milchzucker unter dem Einflufs des Caseïns, das hierbei als Ferment wirkt. Neutralisirt man sauer gewordene Milch mit Natron-Bicarbonat und löst gepulverten Milchzucker darin auf, so wird sie von neuem sauer, indem auch der zugesetzte Zucker in Milchsäure verwandelt wird. Auf diese Weise können grofse Mengen von Milchzucker in Milchsäure verwandelt werden. Da letztere, in einer gewissen Menge entstanden, die Wirkung des Caseïns auf den Zucker hemmt, so mufs sie, in dem Maafse als sie entsteht, mit Alkali neutralisirt werden. Durch Erhitzung bis zum Sieden wird die Säure-Bildung unterbrochen.

Aehnlich wie das Caseïn wirken auch die anderen Proteïnstoffe, selbst thierische Membranen, nachdem sie im feuchten Zustande an der Luft sich zu verändern angefangen haben. Durch weitere Wirkung dieser Fermente geht die Milchsäure in Buttersäure über (vergl. S. 62.).

Auf gleiche Weise entsteht die Milchsäure auch aus Rohr- und besonders Traubenzucker, aus Dextrin und aus Stärke. Gekeimte Gerste, gestofsen und mit Wasser befeuchtet mehrere Tage lang bei 25° stehen gelassen, wird sauer von gebildeter Milchsäure. Bieressig, sauer gewordener Mehlkleister und Runkelrübensaft und besonders Sauerkraut enthalten freie Milchsäure.

Digitized by Google

Sie ist ferner ein Bestandtheil der Muskelsubstanz (S. 195.) und des Magensaftes (S. 174.) und ist wahrscheinlich überhaupt im Thierkörper sehr verbreitet.

Darstellung. Aus sauer gewordener Milch, gebildet auf die angegebene Art durch zugesetzten Milchzucker und Neutralisiren mit Alkali, erhält man sie, wenn man das Caseïn durch Aufkochen der Milch coagulirt, diese filtrirt, zum Syrup verdunstet, das milchsaure Natron mit Alkohol auszieht und in dieser Lösung durch Schwefelsäure zersetzt.

Oder man schüttet in saure Molken fein zertheiltes Zink und erhält sie wochenlang bei einer Temperatur von etwa 30°, indem man von Zeit zu Zeit fein geriebenen Milchzucker zugiebt. Wenn sich eine hinreichende Menge von diesem in Milchsäure verwandelt und sich, unter Wasserstoffgas-Entwickelung, hinreichend viel Zinksalz gebildet hat, wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und heifs filtrirt, worauf beim Erkalten das milchsaure Zinkoxyd in Krystallkrusten anschiefst. Nachdem es durch Umkrystallisiren gereinigt ist, wird es in heifsem Wasser gelöst und das Zink durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt.

Oder man löst 3 Pfund Rohr- oder Traubenzucker in 13 Pf. Wasser auf, mischt 4 Pf. abgerahmte saure Milch hinzu, rührt etwa 2 Unzen alten Käse und $1\frac{1}{2}$ Pf. fein geriebene Kreide ein, und stellt diese Masse etwa 10 Tage lang in eine Wärme von 30°. Nach dieser Zeit ist sie in einen dicken Brei von milchsaurem Kalk verwandelt, den man mit 10 Pf. Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und filtrirt. Diese Lösung, zur Syrupdicke eingedampft, setzt in einigen Tagen den milchsauren Kalk als körnig krystallinische Masse ab, die ausgeprefst wird. Die Milchsäure kann man daraus durch Schwefelsäure abscheiden. Oder man bereitet damit, durch wechselseitige Zersetzung mit schwefelsaurem Kupferoxyd oder mit Kupferchlorid, das krystallisirende milchsaure Kupferoxyd und zersetzt dieses mit Schwefelwasserstoffgas.

Eigenschaften. Durch Abdampfen bis zum Maximum

Digitized by Google

concentrirt, ist die Milchsäure ein dickes, farbloses, nicht krystallisirbares Liquidum von 1,215 spec. Gewicht, ohne Geruch, von stark saurem Geschmack. Mit Wasser und Alkohol mischbar. Löst phosphorsaure Kalkerde leicht auf, coagulirt beim Erwärmen die Milch.

Zusammensetzung $= \dot{H} + C^6 H^5 O^5$, ist also im wasserhaltigen Zustande isomerisch mit Milch- und Traubenzukker, im wasserfreien mit Rohrzucker.

Nur wenige ihrer Salze sind wohl krystallisirbar. Die Alkalisalze krystallisiren nicht. Das *Zinksalz*, $\dot{Zn}\bar{L} + 3\dot{H}$, krystallisirt in feinen, zu Krusten vereinigten Prismen und ist sehr schwer löslich. Das *Eisenoxydulsalz*, $\dot{Fe}\bar{L} + 3\dot{H}$, unmittelbar wie das Zinksalz aus sauren Molken und Eisenfeile darstellbar, krystallisirt in feinen, zu fast farblosen Krusten vereinigten, Prismen, ist schwer löslich und verändert sich in dieser Lösung an der Luft. Bei 100° verliert es das Wasser = 18,75 Proc. Das *Kupferoxydsalz*, $\dot{Cu}\bar{L} + 2\dot{H}$, bildet schwer lösliche, blaue Prismen.

Bis zu 130° erhitzt, verliert die Milchsäure ihr basisches Wasser und bildet eine feste, amorphe Masse. Bei 250° zersetzt sich diese weiter in Aceton, Lacton und Lactid, welche überdestilliren, unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und Kohlenoxyd. Das *Lactid*, $C^6 H^4 O^4$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen, rhomboïdalen Tafeln, ist geruchlos, schmeckt schwach sauer, schmilzt bei + 107° und sublimirt sich bei + 250° unverändert. In Wasser ist es sehr schwer löslich; bei dieser Auflösung verwandelt es sich wieder in Milchsäure. Das *Lacton*, $C^{10} H^4 O^4$, ist ein farbloses, stark riechendes Oel von 92° Siedepunkt, auf Wasser schwimmend.

Das Ei.

Das gelegte Hühnerei besteht aus der Schale, dem Eiweifs und dem Eidotter.

Die *Eischale*, mit kleinen, Luft durchlassenden Poren

Digitized by Google

versehen, ist auf der inneren Seite mit einer festen Membran ausgekleidet, bestehend aus zwei Blättern, die an dem stumpfen Ende des Eies aus einander gehen und einen Luftraum zwischen sich lassen. Er enthält atmosphärische Luft. Die Schale besteht aus 97 Proc. kohlensaurem Kalk, 1 Knochenerde und 2 membranöser Substanz, die bei Auflösung der Schale in Salzsäure ungelöst bleibt.

Das *Eiweifs* umgiebt den Dotter in 3 Lagen, von denen die äufserste die flüssigste ist. Es ist in dünne, durchsichtige Membranzellen eingeschlossen und enthält 12 bis 14 Proc. in Wasser gelöstes Albumin, aufserdem etwas Natron und Kochsalz. Bei $+ 75^{\circ}$ wird es fest.

Der *Eidotter*, von einer dünnen Membran umschlossen, erscheint unter dem Mikroskop als ein klares Liquidum, welches mit kleinen gelblichen Kügelchen und Fetttröpfchen erfüllt ist. Diese Kügelchen sind Zellchen, welche ein gelbliches Oel enthalten.

Bei der Analyse des ganzen Eidotters findet man 51 Procent Wasser, 28 Oel und 16 von einem Albumin (Vitellin), welches mit dem Weifsen nicht ganz identisch ist. Es ist in dem Wasser gelöst, in welchem die Dotterkügelchen suspendirt sind, deren Hüllen wahrscheinlich aus ihm bestehen. Aufserdem enthält er über 1 Proc. Glycerinphosphorsäure, 1 Proc. phosphorsaure Kalk- und Talkerde und die gewöhnlichen anderen Salze.

Das Eieröl kann durch Aether oder, nach dem Hartkochen des Dotters, durch Pressen aus demselben erhalten werden. Es ist rothgelb und enthält 21 Proc. Margarin und Elaïn, 7 Margarinsäure und Elainsäure und etwa $\frac{1}{2}$ Procent Cholesterin. Der gelbe Farbestoff ist nicht näher bekannt.

Mit Wasser gekocht, verliert ein Ei zwischen 2 und 3 Proc. an Gewicht, und das Wasser enthält dann freies und an Säuren, namentlich Phosphorsäure, gebundenes Natron, ferner Kalk- und Talkerde, hauptsächlich aber kohlensaure Kalkerde.

Nach beendigtem Bebrüten, also nach der Entwicke-

Digitized by Google

lung des Embryo, ist das Eiweifs fast ganz verschwunden, und das Gelbe, bedeutend vermindert und verändert und, vom Dottersack eingeschlossen, in das Abdomen des Küchleins eingenommen. Der Phosphorsäuregehalt des Dotters nebst Kalkerde aus der Schale scheint zur Bildung des Skeletts des jungen Thieres verwendet zu werden.

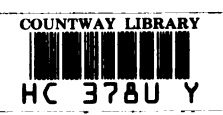
Gedruckt bei A. W. Schade, Grünstr. 18.

Digitized by Google

Digitized by Google

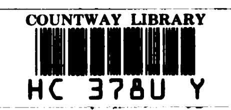
Digitized by Google

Digitized by Google


COUNTWAY LIBRARY
HC 378U Y

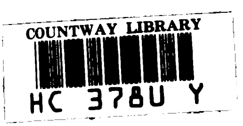
Digitized by Google

Digitized by Google



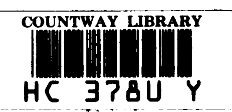
Digitized by Google

Digitized by Google


COUNTWAY LIBRARY
HC 378U Y

Digitized by Google

Digitized by Google


COUNTWAY LIBRARY
HC 378U Y

Digitized by Google

